

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 JUIN 1954.

PRÉSIDENTE DE M. MAURICE DE BROGLIE.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. GASTON DUPOUY signale à l'Académie la présence de M. **ŚATYENDRAĀATH BOSE**, Professeur à l'Université de Calcutta, Membre du Conseil de la Recherche scientifique et industrielle de l'Inde. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

GÉOMÉTRIE DES ENSEMBLES. — *Les points inflexionnels.*

Note de M. ARNAUD DENJOY.

L'auteur définit les points inflexionnels d'un continu ou d'un ensemble parfait dans un plan. Leur ensemble est un $F_{\sigma\delta\sigma}$. L'extension dans les espaces cartésiens à plus de deux dimensions serait facile. Il est vraisemblable que l'ensemble des directions inflexionnelles a une mesure linéaire nulle.

Dans le plan U_2 soit Γ un continu (ou même un ensemble parfait quelconque). Nous donnerons le nom de « figure de recouvrement » de Γ en un de ses points M à un continu $f(\rho) = f(M, \rho)$ ainsi caractérisé : 1° $f(\rho)$ est fermé et contenu dans le cercle (fermé) $c(M, \rho)$ de centre M , de rayon ρ et dont nous désignons par $\gamma(M, \rho)$ la circonférence; 2° $f(\rho)$ est symétrique par rapport à M et est formé de deux continus φ, φ' symétriques par rapport à M et n'ayant que M en commun; φ (et aussi φ') est la réunion d'une région (ouvert connexe) et de sa frontière; 3° la frontière de $f(\rho)$ contient un diamètre $A'MA$ de $c(M, \rho)$; φ, φ' se trouvent en totalité d'un même côté respectivement de MA, MA' ; selon que ce côté est le positif ou le négatif, on distingue les $f(\rho)$ en $f^+(\rho)$ et $f^-(\rho)$; 4° $f(M, \rho)$ contient la totalité de l'ensemble $c(M, \rho)$. Γ formé des points de Γ non extérieurs à $c(M, \rho)$.

Toute figure limite d'une suite de figures de recouvrement égales $f(M_n, \rho)$ est une figure de recouvrement $f(M, \rho)$ égale aux précédentes, M étant la limite des M_n . Donc, *les points M où il existe une figure de recouvrement égale à une figure donnée $f(\rho)$ forment un ensemble fermé.*

Les figures f dont nous nous servirons seront telles que, si P est un point de φ (de φ') situé à la distance r de M , le prolongement du rayon MP de P jusqu'à $\gamma(M, \rho)$ et aussi l'arc de $\gamma(M, r)$ compris entre P et MA (et MA') sont dans φ (dans φ').

Dès lors l'ensemble commun à une famille $f_i(M, \rho)$ de figures de recouvrement de Γ , de même rayon ρ , de même sens, relativement à un même point M de Γ , est une figure de recouvrement $f(M, \rho)$ de même nature. La base $A'MA$ de f est la borne stricte, du côté ayant le signe commun aux f_i , des bases $A'_i MA_i$ des diverses f_i ; $A'MA$ est commun à tous les f_i , et tout diamètre de $c(M, \rho)$ jouissant de la même propriété est au-delà (dans le sens considéré) de $A'MA$, s'il en est distinct.

La figure de recouvrement élémentaire sera la *pale* (double) formée de deux secteurs du cercle $c(M, \rho)$ limités par la base $A'MA$ et par un autre diamètre $B'MB$ de $c(M, \rho)$. Si θ est l'ouverture de la pale, nous la désignons par $p(M, \theta, \rho)$. Sa base reste encore à définir. Nous supposons $\theta < \pi/6$; $p(M, \rho)$ désignera toute pale d'ouverture $\pi/6$ et de rayon ρ , de centre M . Nous distinguons les pales en p^+ et p^- .

Soit $e(\rho)$ l'ensemble des points N de Γ admettant une pale de recouvrement $p(N, \rho)$; $e(\rho)$ est fermé. Quel que soit M dans $e(\rho)$, il est impossible que deux points de $e(\rho)$, $c(M, \rho) = e(M, \rho)$ se projettent orthogonalement sur la base $A'MA$ de $p(M, \rho)$ en un même point. Choisissons cette base de façon que $p(M, \rho)$ ait un signe invariable. Prenons $A'MA$ pour axe des x , avec M pour origine. Soit $\eta(M, \rho)$ la projection de $e(M, \rho)$ sur $A'MA$, (x, y) les coordonnées orthogonales d'un point variable de $e(M, \rho)$; y/x a le signe de $p(M, \rho)$ et $|y' - y| < 2|x' - x|$, x décrivant $\eta(M, \rho)$. En complétant η par ses contigus sur lesquels on fait varier y linéairement, on voit que, quel que soit $\rho > 0$, $e(\rho)$ est situé sur un nombre fini de courbes de longueur finie.

Il peut se faire que l'un des deux secteurs composant la pale de recouvrement $p(M, \rho)$ ne contienne aucun point de Γ ; M est alors un *sommet* de Γ . Les sommets sont *dénombrables*.

Au point M de Γ considérons les droites indéfinies limites de droites indéfinies MM' , quand le point M' de Γ tend vers M . Ces droites forment le contingent (le faisceau dérivé) de Γ complété par symétrie par rapport à M . Soit $\pi - \omega$ le plus grand angle contigu à ce faisceau total $H(M)$. Pour que Γ admette en M une pale de recouvrement $p(M, \theta, \tau)$ d'ouverture donnée θ et de rayon existant $\tau > 0$ (le sens de la pale étant indifférent), la condition $\omega(M) \leq \theta$ est nécessaire et $\omega(M) < \theta$ suffisante.

Pour que Γ ait au point M une tangente bilatérale (ou un point de rebroussement) il faut et il suffit que, si petit que soit $\theta (> 0)$, il existe une pale de recouvrement $p(M, \theta, \tau)$.

Nous disons que M est un *point inflexionnel* de Γ si Γ possède au point M une tangente bilatérale $T'MT$ (MT et MT' appartiennent tous deux au faisceau dérivé) et si cette tangente porte la base $A'MA$ d'une pale de recouvrement $p(M, \rho)$ pour une valeur appropriée de ρ . Cette pale sera dite *normale*.

relativement au point inflexionnel M. Le point inflexionnel sera dit *positif* ou *négatif* en même temps que sa pale normale.

Aux points inflexionnels s'ajoutent ci-après les points de *rebroussement spéciaux* (dénombrables) I que leur tangente (unilatérale) ne traverse ni en I ni au voisinage de I.

Pour $\theta < \pi/6$ et $\tau < \rho$, nous désignons par $g(M, \rho, \theta, \tau)$ une figure ainsi obtenue : $p(M, \rho)$ et $p(M, \theta, \tau)$ étant de même sens et de bases portées par la même droite, g coïncide avec $p(M, \rho)$ pour $\tau \leq r \leq \rho$ et avec $p(M, \theta, \tau)$ pour $0 \leq r < \tau$. C'est une figure du type précisé plus haut. Les g se distinguent en g^+ et g^- .

Nous ferons varier les ρ, θ, τ sur des suites ρ_n, θ_s, τ_m décroissant à zéro. On supposera $\theta_0 = \pi/6$ ($s \geq 1$), $\tau_m = \rho_{m+1}$, $\rho \geq \rho_m$.

Soit $E^+(\rho, \theta, \tau)$ l'ensemble fermé composé des M admettant pour figure de recouvrement une $g^+(M, \rho, \theta, \tau)$; Γ admet une pale de recouvrement $p^+(M, \rho)$ et une autre, de même base (prolongée), $p^+(M, \theta, \tau)$; ρ et θ étant *invariables*, $E^+(\rho, \theta, \tau)$ croît (ne décroît pas) quand τ décroît. Soit $E^+(\rho, \theta)$ l'ensemble réunissant tous les $E^+(\rho, \theta, \tau)$; $E^+(\rho, \theta) = \sum_m E^+(\rho, \theta, \tau_m)$ est un F_σ . C'est

l'ensemble des points N de Γ où : 1° il existe une pale de recouvrement $p^+(N, \rho)$; 2° le faisceau $H(N)$ s'écarte d'au plus θ de la base de $p^+(N, \rho)$ et il est du côté positif (non négatif) de cette base [*a fortiori* $\omega(N) \leq \theta$].

Laissant ρ *invariable*, faisons décroître θ à zéro; $E^+(\rho, \theta)$ ne croît pas. L'ensemble commun aux $E^+(\rho, \theta)$ soit $E^+(\rho) = \prod_s E^+(\rho, \theta_s)$ est un $F_{\sigma\delta}$. Je dis que $E^+(\rho)$ est l'ensemble des points inflexionnels (ou de rebroussement spéciaux) de Γ admettant une pale de recouvrement normale $p^+(M, \rho)$.

En effet, si M est dans $E^+(\rho)$, M est dans $E^+(\rho, \theta_s)$ quel que soit s . Donc $\omega(M) \leq \theta_s$ et $\omega(M) = 0$; Γ possède une tangente $T'MT$ au point M (unilatérale si M est un rebroussement). D'autre part, cette tangente est toujours du côté positif (sauf coïncidence), et à une distance angulaire inférieure à θ_s de la base d'une $p^+(M, \rho)$. Il suit de là que la pale $p^+(M, \rho)$ ayant pour base $T'MT$ est une figure de recouvrement de Γ .

Réciproquement, tout point inflexionnel (ou de rebroussement spécial) de Γ admettant une pale de recouvrement normale $p^+(M, \rho)$ est évidemment dans $E^+(\rho)$.

L'ensemble $E^+(\rho)$ croît (ne décroît pas) quand ρ décroît. Donc l'ensemble des points inflexionnels (ou de rebroussement spéciaux) positifs, soit $E^+ = \sum_n E^+(\rho_n)$, est un $F_{\sigma\delta\sigma}$. Il en est de même de l'ensemble E^- des points négatifs, donc de la réunion de tous, soit $E = E^+ + E^-$.

Exemple. — Soit C la courbe décrite par $J(x, y)$, si $y = f(x)$, $f''(x)$ étant continu positif. Soit JT la tangente positive à C , t un scalaire fonction croissante continue de x et Γ la courbe décrite par $M = J + t dJ/dx$; JT traverse Γ au point M ; JT sera tangente inflexionnelle au point M moyennant $dt/dx = \infty$. L'ensemble des x correspondants est dans le cas le plus général un $F_{\sigma\delta}$, ρ étant ici infini.

$\mu(x, h, h') = \min[t(x + \lambda) - t(x)]/\lambda$ pour $0 < h' < |\lambda| < h$ est continu en x , décroissant en h' ; $\mu(x, h) = \lim_{h' \rightarrow 0} \mu(x, h, h')$ est semi-continu en x . L'ensemble $E(A, h)$ où $\mu(x, h) \geq A$ est fermé et croissant en h . L'ensemble $E(A) = \sum E(A, h)$ est un F_σ . L'ensemble où les dérivés inférieurs de $t(x)$ valent au moins A contient $E(A)$ et est inclus dans $E(A - \varepsilon)$ si $\varepsilon > 0$; $E(A)$ décroît quand A croît. $\Pi E(A)$ est un $F_{\sigma\delta}$; c'est l'ensemble $dt/dx = +\infty$.

L'ensemble des points d'inflexion de Γ est $E^+(\infty)$. Les x correspondants forment un ensemble de mesure nulle. Il en est de même des directions des tangentes inflexionnelles.

Si Γ est une courbe décrite par M , douée d'une tangente faisant l'angle α avec une direction fixe, si dx/ds existe en chaque point, aux points d'inflexion : $dx/ds = 0$. L'ensemble des α correspondants à la mesure zéro.

Il est vraisemblable que cette dernière conséquence est générale.

Dans l'espace à trois dimensions on peut définir des points inflexionnels en remplaçant la pale $p(M, \rho)$ par des fragments de sphères $c(M, \rho)$ limités par des trièdres de sommet M , d'arêtes doublement indéfinies, de faces infiniment petites, l'une des arêtes et le plan de l'une des faces jouant le rôle de bases. On peut songer à des extensions analogues dans tout ensemble cartésien. L'ensemble des points inflexionnels où $\rho > \varepsilon > 0$ a une longueur finie. Il serait important de montrer que l'ensemble des directions inflexionnelles a toujours la mesure linéaire zéro.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres infrarouges d'absorption des composés* (COCs)₂. Note (*) de MM. **RALPH SETTON**, **JEAN LECOMTE** et **LOUIS HACKSPILL**.

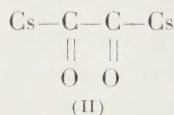
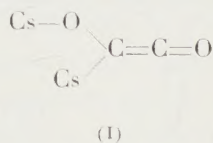
L'interprétation du spectre d'absorption des deux isomères (COCs)₂ conduit à confirmer les conclusions fournies par les réactions chimiques quant à la structure des deux composés. Les valeurs des nombres d'ondes montrent que les doubles liaisons sont « diminuées », et les liaisons simples « renforcées ».

Dans une Note précédente (¹), l'un de nous a montré que deux composés peuvent se former, lorsque l'oxyde de carbone réagit sur le césium, pour donner soit un composé bleu (I), obtenu lorsque le CO est très pur, soit un composé jaune (II), qui se forme lorsque le CO contient des traces d'oxygène ou bien lorsque l'on met la forme (I) en présence d'oxygène.

(*) Séance du 21 juin 1954.

(¹) R. SETTON, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2323.

Afin de vérifier ces structures, qui avaient été établies d'après les propriétés chimiques des deux composés, leurs spectres d'absorption dans l'infrarouge ont été déterminés. La préparation des échantillons à soumettre à l'analyse spectrale est rendue très difficile du fait de la très grande affinité des deux composés et du cæsium lui-même pour l'oxygène et la vapeur d'eau.



Technique expérimentale. — L'un de nous a donc mis au point un appareil permettant d'effectuer les opérations suivantes :

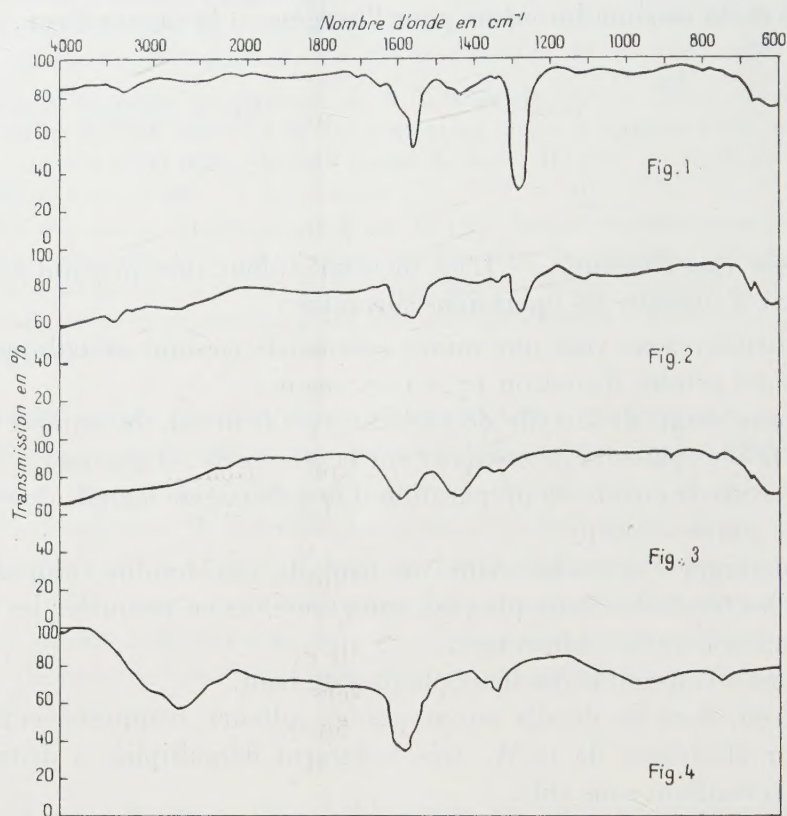
- a. de distiller sous vide une mince couche de cæsium métallique sur une plaque de sel gemme d'environ $17 \times 12 \times 5$ mm ;
- b. de faire réagir de l'oxyde de carbone avec le métal, de manière à obtenir ainsi une faible épaisseur de composé sur la plaque de sel gemme ;
- c. de recouvrir ensuite la préparation d'une deuxième lamelle de sel gemme servant de couvre-objet ;
- d. d'immerger l'ensemble dans un bain de cire fondue, afin de sceller ensemble les bords des deux plaques, sans toutefois en recouvrir les faces par où doit passer le rayon infrarouge ;
- e. de sortir l'ensemble des deux plaques du bain.

L'appareil, dont les détails seront publiés ailleurs, comprend entre autres un moteur électrique de 12 W, très fortement démultiplié, à deux sens de rotation, travaillant sous vide.

Les courbes enregistrées avec un Perkin-Elmer 21, muni d'un prisme en chlorure de sodium, sont représentées dans les figures 1 à 4.

Interprétations des résultats. — Les spectres de métaux carbonyle (nickel, fer, etc.), obtenus par d'autres auteurs, indiquent la présence de bandes très fortes dans la région de 2 000 à 2 200 cm^{-1} et parfois entre 1 800 et 1 850 cm^{-1} . Elles sont, on le sait, caractéristiques respectivement de triples liaisons $\text{C}\equiv\text{O}$ et de doubles liaisons $\text{C}=\text{O}$. Nous ne trouvons absolument rien d'analogue dans les courbes reproduites ici. C'est donc que les liaisons entre le carbone et l'oxygène appartiennent, avec ces composés du cæsium, à d'autres types, dont ne rendent pas compte les formules chimiques. Une comparaison utile peut se faire avec les spectres infrarouges du groupement carboxyle ionisé, dans des sels métalliques d'acides organiques, étudiés systématiquement par l'un de nous en collaboration avec M. Cl. Duval. Il n'existe alors plus une « simple » liaison $\text{C}-\text{O}$, ni une « double » liaison $\text{C}=\text{O}$, mais une résonance produisant deux liaisons égales, comprises chacune entre une simple et une double liaison. Elles se traduisent par deux bandes généralement comprises entre 1 350

et 1550 cm^{-1} , qui correspondent aux vibrations de valence du groupement triatomique angulaire COO, sa vibration de déformation se plaçant dans la région $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$.



Absorption des composés $(\text{CO Cs})_2$ dans l'infrarouge.

Fig. 1 : Composé $\text{O}=\text{C}=\begin{matrix} \text{O}-\text{Cs} \\ \text{Cs} \end{matrix}$

Fig. 2 : Mélange de $\text{O}=\text{C}=\begin{matrix} \text{O}-\text{Cs} \\ \text{Cs} \end{matrix}$ et de $\begin{matrix} \text{Cs}-\text{C}-\text{C}-\text{Cs} \\ || \quad || \\ \text{O} \quad \text{O} \end{matrix}$

Fig. 3 : Même que fig. 2, 18 jours après.

Fig. 4 : Composé $\begin{matrix} \text{Cs}-\text{C}-\text{C}-\text{Cs} \\ || \quad || \\ \text{O} \quad \text{O} \end{matrix}$

L'existence dans la figure 1, de deux maxima assez forts vers 1560 et 1585 cm^{-1} , signifierait alors que les liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène, marquées $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{O}$ dans la formule (I) sont, en réalité, inférieures à une « double liaison ». Par contre, la bande forte de 1275 cm^{-1} , que l'on peut, en première approximation, attribuer à la « simple » liaison $\text{C}-\text{O}$, se trouve à un nombre d'ondes un peu plus grand que celui qui s'observe, par exemple, avec les esters d'acides organiques, ce qui signifierait, pour le composé du cæsium, un renforcement de cette « simple liaison ».

La figure 4, qui se rapporte à la formule (II), présente trois bandes à 1345 , 1380 et 1590 cm^{-1} qui correspondent, avec des déplacements, à celles que nous venons d'observer pour la formule (I). Ces déplacements, indiquent que les liaisons entre les atomes se sont modifiées. Probablement le premier et le dernier maximum se rapportent aux vibrations de valence des deux groupements carbone-oxygène, une fois en phase et une fois en opposition de phase : leur position rappelle celle que l'on rencontre avec le carboxyle ionisé : il s'agit donc probablement aussi d'une liaison intermédiaire entre une simple et une double liaison. On remarquera que la bande de 1275 cm^{-1} de la figure 1, et attribuée à une simple liaison C — O renforcée, s'est déplacée vers de plus grands nombres d'ondes, indiquant une augmentation de la liaison carbone-oxygène.

Pour le mélange des deux formes (I) et (II), la figure 2 permet de reconnaître la forme (I) avec les maxima de 1275 , 1560 et 1585 cm^{-1} , mais l'intensité relative de ces derniers se trouve modifiée, et nous rencontrons de nouvelles bandes faibles vers 1340 et 1390 cm^{-1} , dont nous reparlerons ci-après.

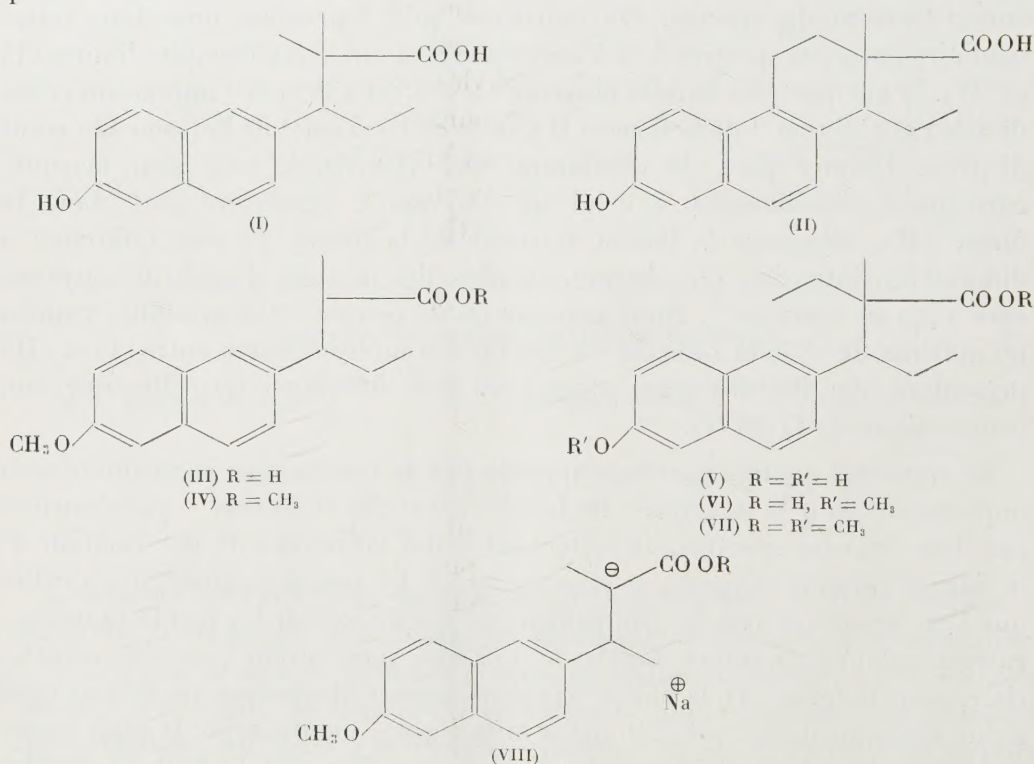
L'échantillon, correspondant à la figure 1, a été conservé pendant 18 jours dans un dessiccateur et sa coloration indique nettement que le scellement de la cuve l'a préservé de l'action de l'air. La figure 3 correspond au nouvel enregistrement du spectre. On remarque qu'il représente une étape intermédiaire entre les spectres 1 et 4 correspondant aux deux formules limites (I) et (II). D'une part, les bandes moyennes à 1335 et 1355 cm^{-1} annoncent celles de 1345 et 1380 cm^{-1} de la forme (II), celle de 1275 cm^{-1} de la forme (I) ayant disparu. D'autre part, le maximum vers 1600 cm^{-1} , très bien marqué, correspond sensiblement à celui de 1590 cm^{-1} , également fort dans la forme (II), alors que la bande moyenne de la forme (I) vers 1560 cm^{-1} a diminué en intensité. On observe, en plus, des maxima d'intensité moyenne vers 1440 et 1465 cm^{-1} . Nous pensons qu'ils peuvent être produits, comme les maxima de 1340 et 1390 cm^{-1} à des formes intermédiaires entre (I) et (II) présentant des liaisons entre atomes un peu différentes de celles que l'on trouverait avec (I) et (II).

Le reste des quatre spectres n'apporte pas de conclusions particulièrement importantes pour la structure : les bandes entre 750 et 850 cm^{-1} qui n'existent pas dans tous les spectres, se rattachent à des vibrations de déformation de la liaison carbone-oxygène, et elles occupent des positions analogues à celles que l'on rencontre avec le groupement carboxyle ionisé. La bande moyenne, correspondant au nombre d'ondes le plus bas, vers 620 cm^{-1} , semble caractériser, pour la forme (I), la liaison oxygène-césium. Rappelons que l'un de nous a pu, à propos des acétyl-acétonates métalliques, montrer que la seule forme stable (énolique) conduisait à des liaisons oxygène métal, dont les bandes se plaçaient dans la région 550 - 680 cm^{-1} .

CHIMIE ENDOCRINIENNE. — *Modèles ouverts des acides bis-déhydrodoisynoliques*. Note de MM. **ROBERT COURRIER**, **ALAIN HOREAU**, **JEAN JACQUES** et **ROBERT GAY**.

Nous avons depuis plusieurs années ⁽¹⁾ poursuivi l'étude d'une nouvelle série d'acides œstrogènes dont le représentant le plus actif est l'acide α,α -diméthyl β -éthyl allénolique (I) ou acide α,α -diméthyl β -(hydroxy-6 naphtyl-2) valérianique. Nous avons attiré l'attention sur la ressemblance structurale de celui-ci avec l'équilénine ou, mieux encore, avec l'acide *bis*-déhydrodoisynolique (II) ⁽²⁾. Il était en fait possible d'imiter plus rigoureusement le modèle naturel en synthétisant l'acide α -méthyl α -éthyl β -(hydroxy-6 naphtyl-2) valérianique (V) qui possède le même nombre de carbones que l'œstrone, et qui n'avait pu être obtenu jusqu'ici. Ce corps peut exister sous deux formes diastéréoisomères puisque la molécule comporte deux carbones asymétriques.

Aucune des méthodes décrites jusqu'ici ⁽³⁾ pour la préparation des acides de la série allénolique ne nous a donné de résultats satisfaisants. Nous avons pu cependant, par une voie détournée, atteindre notre but : tel est l'objet de la présente Note.



⁽¹⁾ R. COURRIER, A. HOREAU et J. JACQUES, *C. R., Soc. Biol.*, **141**, 1947, p. 159.

⁽²⁾ A. HOREAU et J. JACQUES, *Bull. Soc. Chim.*, **13**, 1948, p. 707.

⁽³⁾ J. JACQUES et A. HOREAU, *Bull. Soc. Chim.*, **13**, 1948, p. 711.

Un nouveau procédé d'accès aux acides α -alcoyl α -méthyl β -(méthoxy-6 naphthyl-2) valérianiques consiste à utiliser l'ester monométhylé (IV) et à le traiter, en solution étherée et sous atmosphère d'azote, successivement par le triphényl méthyl sodium puis par un halogénure d'alcoyle. L'acide (III) existe sous deux formes diastéréoisomères que nous avons précédemment décrites : l'une (III *a*) fondant à 108-109° et l'autre, beaucoup plus abondante (III *b*) fondant à 134°. Nous avons tout d'abord vérifié que le mélange des esters méthyliques correspondants conduit, par l'emploi de l'iodure de méthyle, à un acide unique connu : l'acide α,α -diméthyl β -(méthoxy-6 naphthyl-2) valérianique F 140°. L'éthylation au moyen de l'iodure d'éthyle fournit toujours un mélange des acides isomères (VI), même si l'on part d'un des esters méthyliques pur, par exemple de (IV *b*) F 48,5° ($C_{18}H_{22}O_3$, calculé % C 75,5; H 7,7; trouvé % C 75,5; H 7,6). Il se forme en effet par action du triphényl méthyl sodium un dérivé sodé unique (VIII) ne possédant plus qu'un centre d'asymétrie, et dont l'hydrolyse ou l'alcoylation (à l'exclusion de la méthylation) fournit un mélange de diastéréoisomères par suite de la reconstitution d'un deuxième carbone asymétrique. Le mélange des esters (VII *a*) et (VII *b*) est saponifié pour en séparer le triphénylméthane par ébullition pendant une quinzaine d'heures avec la soude et le méthoxy-éthanol. Ces conditions sévères de saponification sont ici nécessaires, contrairement à ce que l'on observe dans le cas des esters α,α -diméthylés. Le mélange des acides obtenus est réestérifié par le diazométhane, puis soumis à une séparation chromatographique sur alumine. L'hexane élue l'ester (VII *a*) qui, après recristallisation, fond à 81-82,5° ($C_{22}H_{26}O_3$, calculé % C 76,4; H 8,3; trouvé % C 76,3; H 8,6); le cyclohexane élue l'isomère (VII *b*) F 80-82° (trouvé % C 76,1; H 8,3). A partir de 3 g de mélange de ces esters, on peut isoler 0,280 g de (VII *a*) et 0,955 g de (VII *b*). Le mélange de ces deux corps fond au dessous de 60°.

A ces esters correspondent les acides (VI *a*) F 170,5° ($C_{15}H_{24}O_3$, calculé %, C 76,0; H 8,05; trouvé %, C 76,0; H 7,8) et (VI *b*) F 116-117° (trouvé %, C 75,75; H 8,0).

L'activité œstrogène de ces deux acides a été mesurée par le test d'Allen et Doisy sur la ratte castrée. En une seule injection en solution huileuse, l'isomère (VI *a*) provoque une réponse positive chez 50% des animaux à la dose de 3 γ . L'isomère (VI *b*) est actif à un peu plus de 10 γ . Rappelons que l'éther méthylique de l'acide α,α -diméthyl β -éthyl allénolique l'est, dans les mêmes conditions, à la dose de 1,5-2 γ , et que les acides *bis*-déhydrodoisynoliques *normal* et *iso* ont des activités physiologiques variant dans le rapport de 5000 à 1 (*). Les pouvoirs œstrogènes très voisins de (VI *a*) et (VI *b*), tous deux du même ordre de grandeur, nous montrent que si la ressemblance avec

(*) HEER et MIESCHER, *Helv. Chim. acta*, 28, 1945, p. 1512.

le modèle naturel reste, dans cette série, la condition essentielle d'une activité œstrogène intense, celle-ci dépend en outre d'autres facteurs complexes dont la similitude des formules écrites ne suffit pas à rendre compte.

CYTOLOGIE INFRAMICROSCOPIQUE. — *Étude au microscope électronique de tissus lymphohistiocytaires de mammifères au cours de leurs réactions vis-à-vis de la silice.* Note de MM. **ALBERT POLICARD**, **ANDRÉ COLLET** et **M^{me} LUCETTE GILTAIRE-RALYTE**.

Dans les ganglions trachéobronchiques et les nodules épiploïques d'animaux ayant reçu des injections de silice, les plasmocytes et les cellules réticulohistiocytaires présentent des structures lamelleuses inframicroscopiques du type de celles décrites dans beaucoup de cellules glandulaires. Elles sont l'origine de vacuoles, indices d'une sécrétion possible.

Au cours de travaux poursuivis au Centre d'Études et de Recherches des Charbonnages de France sur l'action de la silice, nous avons été amenés à préciser la structure au microscope électronique des plasmocytes et histiocytes dans les ganglions trachéobronchiques et dans les dispositifs histiocytaires de l'épiploon des Mammifères (Rat), après action de particules de silice.

Chez des animaux ayant reçu, quelques jours auparavant, des injections intratrachéales ou intrapéritonéales de silice colloïdale (particules de 50 à 100 Å), ces tissus renferment des particules de silice et montrent des réactions caractérisées d'une façon générale par l'abondance des plasmocytes et des cellules réticulo-histiocytaires. Au microscope optique, la nature de ces cellules ne fait pas de doute, surtout après coloration à la pyronine-vert de méthyle d'Unna-Pappenheim.

Après fixation au tétroxyde d'Osmium à 1 % tamponné au véronal à pH 7,4 (fixateur de Palade), inclusion au méthacrylate de butyle, coupes ultraminces de 0,1 µ et examen au microscope électronique (Philips) à des grossissements de 6 000 à 20 000, on peut constater les faits suivants.

Dans ces histiocytes et ces plasmocytes, les noyaux présentent des aspects superposables à ceux montrés par le microscope optique : pour les premiers, noyaux volumineux, relativement peu denses, avec un seul gros nucléole réticulé très caractéristique, pour les seconds, noyaux petits sphériques, avec 6 à 8 amas anguleux de chromatine très dense appliqués à la face interne de la membrane nucléaire.

Dans les deux types de cellules, le cytoplasme renferme des systèmes de lamelles à doubles contours, disposées en paquets plus ou moins volumineux et serrés souvent en vorticelles concentriques très caractéristiques. Ces formations sont bien des lamelles et non des filaments, car, quel que

soit le plan de la coupe, ils apparaissent toujours comme des lamelles, jamais comme des points ou de petits cercles.

Ces structures sont constituées de deux lames parallèles denses, de 100 à 150 Å environ, et d'un espace clair intermédiaire d'une centaine d'Angströms, l'ensemble ayant à peu près 300 à 400 Å. Ces systèmes de lamelles sont semblables à ceux décrits dans les cellules glandulaires par Dalton et coll. (1951) ⁽¹⁾, par Bernhardt et coll. (1952) ⁽²⁾ et, tout récemment, dans les plasmocytes et certaines formes anormales de cellules lymphatiques par Braunsteiner et coll. (1953) ⁽³⁾ et dans les ostéoblastes par Jackson (1954) ⁽⁴⁾.

Nous avons pu observer dans les plasmocytes et les histiocytes un processus bien décrit dans les systèmes lamellaires des cellules pancréatiques exocrines par J. Weiss (1953) ⁽⁵⁾. Dans beaucoup de cellules, l'espace clair séparant les deux lames pariétales s'est agrandi, les lames se sont ainsi écartées d'un façon accentuée (1 μ quelquefois). Ainsi se forment des vacuoles allongées formées par des dilatations des structures lamellaires. Celles-ci apparaissent par là comme de véritables sacs pouvant être, soit aplatis, soit plus ou moins remplis et dilatés.

Dans la cavité de ces sacs se trouve un produit encore indéterminé laissant quelques vagues granules décelables au microscope électronique. Par là, se trouve posé, à propos des plasmocytes et des histiocytes de type cellule réticulaire, le problème d'une activité sécrétoire ayant le même mécanisme inframicroscopique que celui de l'ergastoplasma des glandes exocrines.

Tous les intermédiaires s'observent entre des plasmocytes ou des histiocytes remplis de systèmes lamellaires serrés et offrant ainsi un aspect dense au microscope optique, et des cellules de même type à systèmes lamellaires vacuolisés. Dans des préparations histologiques ordinaires colorées à la pyronine, on retrouve les divers types de vacuolisation, en particulier celle à vacuoles fusiformes.

Les capacités de résolution de nos instruments ne nous ont pas permis de révéler, sur les parois de ces structures, les fines granulations de nucléoprotéines qu'ont pu montrer récemment les microscopes électroniques de pouvoir séparateur plus puissant.

⁽¹⁾ A. J. DALTON, *Amer. J. Anat.*, 89, 1951, p. 109; A. J. DALTON et M. J. STRIEBACH, *J. Nat. Cancer Institut*, 12, 1951, p. 244.

⁽²⁾ W. BERNHARD, F. HAGUENAU, A. GAUTIER et C. OBERLING, *Z. Zellforsch.*, 37, 1952, p. 281.

⁽³⁾ H. BRAUNSTEINER, K. FELLINGER et F. PAKESCH, *Blood*, 8, 1953, p. 916; *Deut. Arch. klin. Med.*, 200, 1953, p. 657.

⁽⁴⁾ S. F. JACKSON, *Nature*, 173, 1954, p. 950.

⁽⁵⁾ J. M. WEISS, *J. exper. Med.*, 98, 1953, p. 607.

Les cellules réticulohistiocytaires renferment toujours beaucoup moins de systèmes lamellaires que les plasmocytes; souvent, elles en sont privées. Elles contiennent toujours une quantité variable de mitochondries, sphériques ou en courts bâtonnets, montrant nettement des cloisonnements internes. Aucun rapport ne nous a paru, jusqu'à présent, exister entre ces mitochondries et les lamelles. En tous cas, les plasmocytes nous sont souvent apparus privés de mitochondries.

Récemment, on a pu établir un rapport entre la présence de ces systèmes lamellaires et la production des globulines γ et des anticorps. Nos observations montrent que des processus inframicroscopiques du même type peuvent exister dans des conditions biologiques (action d'un toxique minéral) dans lesquelles la production d'anticorps ne semble pas pouvoir se poser, du moins dans les conceptions classiques actuelles.

Les détails de ces résultats, et les microphotographies électroniques les concernant, feront l'objet d'un prochain mémoire de la Revue d'Hématologie.

M. **CHARLES JACOB** s'exprime en ces termes :

J'offre à l'Académie, de la part de M^{me} **EMMANUEL DE MARGERIE**, l'ultime volume : *Études américaines. Paysages, régions, explorateurs et cartes*, tome II, de notre regretté Confrère qui a eu, toutefois, la suprême satisfaction d'en corriger les épreuves dans les dernières semaines de sa vie. Il est préfacé par M. **PAUL FALLOT** et l'on y retrouvera, à la fois, des observations directes en Amérique du Nord et l'écho habituel des immenses lectures d'Emmanuel de Margerie.

DÉSIGNATIONS.

M. **GEORGES BOULIGAND** est adjoint à M. **LOUIS FAGE**, précédemment désigné, pour représenter l'Académie au **LXXIII^e CONGRÈS DE L'ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'AVANCEMENT DES SCIENCES**, qui se tiendra à Poitiers, du 16 au 22 juillet 1954.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1^o **CHARLES PLATRIER**. *Mécanique rationnelle*. Tome I.

2^o *Les poissons singuliers*, par **LÉON BERTIN**. Préface de **GEORGES DUHAMEL**. Illustrations de **GISÈLE MAUGER**.

3° *La thèse de doctorat d'Auguste Laurent et la théorie des combinaisons organiques* (1836), par JEAN JACQUES.

4° Services géologiques du Portugal. *Les Vertébrés du Burdigalien supérieur de Lisbonne*, par GEORGES ZBYSEWSKI.

5° Id. *Nymphéacées fossiles du Portugal*, par CARLOS TEIXEIRA.

6° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. *Glavnaia astronomitcheskaja observatoria Akademii nauk SSSR v Poulkove* (1839-1953).

7° *Sciences de la terre*. Tome I, n^{os} 1-2 (*Annales de l'École nationale supérieure de géologie appliquée et de prospection minière de l'Université de Nancy*).

8° H. GUERLAC. *The Continental Reputation of Stephen Hales*.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Problèmes de Watson, zéros des fonctions méromorphes, équivalence de divers problèmes d'unicité*. Note de M. PAUL MALLIAVIN, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Équivalence de divers problèmes de quasi-analyticité, de moments, d'approximation, à certains problèmes de Watson. Résolution de ces problèmes.

1. *Problèmes de Watson*. — Cette Note a pour but d'indiquer sans preuves les principaux résultats contenus dans la thèse de l'auteur ⁽¹⁾ consacrée à l'étude de divers problèmes d'unicité qui ont été réunis par S. Mandelbrojt dans une même théorie grâce au *principe des séries adhérentes* ⁽²⁾. On substituera au principe des séries adhérentes le problème suivant (généralisant le problème de Watson). Étant donné une suite M_n , ($M_n > 1$) et une fonction $k(r)$ telle que $|k(r) - k(r')| = O[\log(r/r')] + O(1)$ le problème $W(M_n, k(r))$ est la recherche d'une fonction $g(z)$, holomorphe dans le demi-plan $x > 0$, telle que $|g(z)| < M_n e^{-nk(r)}$ où $n = [x]$, $r = |z|$ ($[x]$ désignant le plus grand entier au plus égal à x , $z = x + iy$). Pour la brièveté des énoncés, on écartera une fois pour toutes la solution identiquement nulle de ce problème, ainsi que les solutions identiquement nulles de divers problèmes d'unicité considérés ci-dessous. Posons $M(s) = \overline{\text{borne}}_n (ns - \log M_n)$, $k_+(r) = \overline{\text{borne}}_{r' \geq r} k(r')$, $k_-(r) = \overline{\text{borne}}_{r' \leq r} k(r')$.

Notons par $U(M_n, k(r))$ la condition suivante : *quelle que soit la constante $a > 0$,*

$$\int_0^{+\infty} M(k(r) - a) \frac{dr}{r^2} = +\infty.$$

On a les énoncés :

1. 1. Si $U(M_n, k_+(r))$ est satisfaite, alors le problème $W(M_n, k(r))$ n'admet aucune solution.

(1) À paraître probablement aux *Acta Mathematica*.

(2) *Séries adhérentes. Régularisation des suites. Applications*, Paris 1952.

1.2. Si $U(M_n, k(r))$ n'est pas satisfaite, alors $W(M_n, k(r))$ admet une solution.

1.3. Si $k(r) = k_1(r) + O(1)$, $U(M_n, k(r))$ constitue une condition nécessaire et suffisante pour que $W(M_n, k(r))$ admette une solution.

1.4. Si $U(M_n M'_n, k(r) + k'(r))$ est satisfaite, alors un au plus des deux problèmes $W(M_n, k(r))$ et $W(M'_n, k'(r))$ admet une solution.

La preuve de 1.1 occupe trente pages du travail cité en (1) et est fondée sur une méthode de Fuchs (3) précisée par l'emploi des théorèmes de Banach-Baire-Denjoy; par contre 1.2, 1.3 et 1.4 se déduisent facilement de 1.1.

2. Équivalence de divers problèmes d'unicité.

2.1. Zéros des fonctions méromorphes. Λ désigne dans toute cette Note une suite de nombres positifs telle que borne $|\lambda - \lambda'| = h > 0$ ($\lambda, \lambda' \in \Lambda$, $\lambda \neq \lambda'$).

Posons $\lambda(r) = 2 \sum_r 1/\lambda$, ($\lambda \in \Lambda$); $\Gamma_\lambda = \{z; |z - \lambda| \geq h/4\}$; $\Omega_\Lambda = \bigcap_{\lambda \in \Lambda} \Gamma_\lambda$. On a

alors l'énoncé : Il existe une fonction $f(z)$ méromorphe dans le demi-plan $x > 0$, nulle sur Λ_1 , ayant ses pôles contenus dans Λ_2 et vérifiant $|f(z)| < M_n$, $n = |x|$, $z \in \Omega_{\Lambda_2}$ si et seulement si $W(M_n, \lambda_1(r) - \lambda_2(r))$ admet une solution.

2.2. Unicité des moments de Stieltjes. Il existe une mesure m portée par la demi-droite, telle que $\int_0^\infty t^n |dm(t)| < M_n$, $\int_0^\infty t^\lambda dm(t) = 0$, ($\lambda \in \Lambda$), si et seulement si $W(M_n, \lambda(r))$ admet une solution.

2.3. Approximation au sens de Serge Bernstein. Soit $F(t)$ une fonction définie sur $(0, +\infty)$ telle que $-\log F(e^s)$ soit une fonction convexe de s , alors la suite $\{t^\lambda F(t)\}$ ($\lambda \in \Lambda$) est faiblement fermée dans $L_\infty(0, +\infty)$ si et seulement si $W(\|t^\lambda F(t)\|_\infty, \lambda(r))$ n'admet aucune solution.

2.4. Quasi-analyticité généralisée sur la demi-droite. Il existe une fonction indéfiniment dérivable $h(t)$, définie sur $(0, +\infty)$, vérifiant $|h^{(n)}(t)| < M_n$, $h^{(\lambda)}(0) = 0$, $h(0) = 0$, ($\lambda \in \Lambda$, Λ désignant une suite d'entiers) si et seulement si $W(M_n, \lambda(r) - \log r)$ admet une solution.

2.5. Quasi-analyticité généralisée sur la droite. Il existe une fonction $f(t)$, impaire, indéfiniment dérivable sur $(-\infty, +\infty)$, vérifiant $|f^{(n)}(t)| < M_n$, $f^{(\lambda)}(0) = 0$, ($\lambda \in \Lambda$, Λ désignant une suite d'entiers impairs), si et seulement si $W(M_n, \lambda(r))$ admet une solution.

2.6. Croissance des fonctions admettant un développement asymptotique en série de Dirichlet. Il existe une fonction $F(u)$ holomorphe et bornée dans la bande $|w| < \pi/2$, ($u = v + iw$) vérifiant les inégalités

$$\left| F(u) - \sum_{\lambda_k < n} c_k e^{-\lambda_k u} \right| < M_n e^{-nv} \quad |w| < \frac{\pi}{2}; \quad v > v_0, \lambda_k \in \Lambda$$

si et seulement si $W(M_n, \log r - \lambda(r))$ admet une solution.

(3) J. London Math. Soc., 22, 1947, p. 22.

On obtiendra ces divers énoncés en construisant *a priori* dans chaque cas une fonction méromorphe dans le demi-plan extrapolant la suite dont on étudie les propriétés asymptotiques. Par exemple 2.4 sera obtenu en étendant la définition de l'intégration fractionnaire dans $L_\infty(0, +\infty)$ au moyen de parties finies construites avec l'intégrale de Riemann-Liouville et en appliquant 2.1 à la fonction méromorphe extrapolant la suite des dérivées de $h(t)$ à l'origine.

3. *Conséquences de 1 et 2.* — En appliquant 1.3 on obtient une condition nécessaire et suffisante résolvant complètement 2.2, 2.3, 2.5, ainsi que 2.1 dans le cas particulier envisagé par Mandelbrojt-Wiener ⁽¹⁾ où Λ_2 est vide. D'autre part 1.1 donne une condition nécessaire s'appliquant à 2.1, 2.4 et 2.6; si de plus la densité moyenne supérieure de la suite Λ est inférieure à $1/2$, 1.3 donne une condition nécessaire et suffisante résolvant complètement dans ce cas particulier 2.4 et 2.6. Enfin 1.4 et 2 permettent d'obtenir des théorèmes de composition ⁽²⁾.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une extension du théorème de Mandelbrojt-Mac-Lane aux fonctions harmoniques et sous-harmoniques.*

Note de M. IVAN VIDAV, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Une fonction sous-harmonique qui décroît dans une bande trop rapidement — cet ordre de décroissance est indiqué — est identiquement nulle.

Désignons par Δ_s un domaine dans le plan de la variable $s = \sigma + it$ donné par $\sigma > \sigma_0$, $-G_1(\sigma) < t < G_2(\sigma)$, où $G_1(\sigma)$ et $G_2(\sigma)$ sont deux fonctions positives continues à variation totale bornée et telles que $\lim G_1(\sigma) = G_1 > 0$, $\lim G_2(\sigma) = G_2 > 0$, $\sigma \rightarrow \infty$. Soit $N(\sigma)$ une fonction non-décroissante. Or, le théorème de Mandelbrojt-Mac-Lane donne une condition suffisante pour que toute fonction $F(s)$, holomorphe dans Δ_s et y satisfaisant à l'inégalité $\log |F(s)| < -N(\sigma)$, soit identiquement nulle. Il s'agit d'étendre ce théorème aux fonctions sous-harmoniques et aux fonctions harmoniques.

A. Considérons d'abord les fonctions sous-harmoniques. On peut énoncer dans ce cas le théorème suivant :

I. *Si la fonction sous-harmonique $w(s)$, bornée supérieurement dans le domaine Δ_s et non identiquement $-\infty$, est telle que*

$$(1) \quad w(\sigma + it) < -N(\sigma),$$

alors on a

$$(2) \quad \int_0^\infty N(\sigma) e^{-s(\sigma)} d\sigma < \infty$$

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 223, 1947, p. 978.

⁽²⁾ S. MANDELBROJT, *loc. cit.*, p. 144-152.

où l'on a posé

$$(3) \quad S(\sigma) = \pi \int_0^\sigma \frac{dt}{G(t)}, \quad G(t) = G_1(t) + G_2(t).$$

Si, au contraire, la fonction $N(\sigma)$ est telle que l'intégrale (2) diverge, la fonction sous-harmonique $w(s)$ est identiquement $-\infty$.

La démonstration de ce théorème est presque la même que dans le cas d'une fonction holomorphe.

Si $F(s)$ est une fonction holomorphe dans Δ_s , alors $\log |F(s)|$ y est sous-harmonique. Par conséquent, le théorème de Mandelbrojt-Mac-Lane est un cas particulier du théorème I.

B. Pour les fonctions harmoniques on peut aussi donner une généralisation, moins immédiate et différente de celle qui résulte du théorème précédent. Il s'agit de démontrer le théorème suivant :

II. Soit $u(z) = u(x, y)$ une fonction harmonique régulière dans la bande $|y| < \pi/2$ et continue sur la bande $|y| \leq \pi/2$. Soit $N(x)$ une fonction non décroissante satisfaisant à la condition suivante. Il existe deux nombres positifs b et k tels que

$$(4) \quad N(x_2) - N(x_1) > k(x_2 - x_1)$$

pour $|x_2 - x_1| \geq b$. Alors si

$$(5) \quad \log |u(x, y)| < -N(x), \quad |y| \leq \frac{\pi}{2}$$

et

$$(6) \quad \int_0^\infty N(x) e^{-x} dx = \infty,$$

la fonction $u(x, y)$ est identiquement nulle : $u(x, y) \equiv 0$.

Dans la démonstration nous ferons usage de l'inégalité suivante (1).

Soit $f(z) = u(z) + iv(z)$ une fonction holomorphe dans un cercle C de rayon R et de centre O , où l'on a $|u(z)| < A$. Si la distance de deux points z_1 et z_2 du centre O est $0 < r < R$, on a

$$(a) \quad |f(z_2) - f(z_1)| \leq 4A \frac{R+r}{R-r}.$$

Posons $u(z) + iv(z) = f(z)$, $v(z)$ étant la fonction harmonique conjuguée de $u(z)$. La fonction $f(z)$ est régulière pour $|y| < \pi/2$. On déduit de l'inégalité (a), où l'on pose $A = e^{N(x - (\pi/2))}$, que pour tout cercle C de centre réel x et de rayon $(\pi/2)r$, $0 < r < 1$, on a pour tout couple z_1, z_2 situé sur ce cercle :

$$(7) \quad |f(z_2) - f(z_1)| \leq 4 \frac{1+r}{1-r} e^{N(x)}, \quad N(x) = N\left(x - \frac{\pi}{2}\right).$$

Considérons la série

$$(8) \quad f(x) + |f(x+a) - f(x)| + |f(x+2a) - f(x)| + \dots \quad (0 < a < \pi).$$

(1) J. E. LITTLEWOOD, *Lectures on the Theorie of Functions*, 1944, p. 158.

Il résulte des inégalités (4) et (7) que la série (8) converge, donc $\lim_{n \rightarrow \infty} f(x + na)$ existe. L'inégalité (7) montre aussi que $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x + iy) = \lim_{n \rightarrow \infty} f(x + na) = iv_0$, $|y| < \pi/2$, v_0 étant une constante réelle. On peut supposer $v_0 = 0$. Par suite nous pouvons écrire

$$f(z) = [f(z) - f(z+a)] + [f(z+a) - f(z+2a)] + \dots \quad \text{pour } a > 0 \text{ et } |y| < \frac{\pi}{2}.$$

Désignons par K_t le cercle de rayon $(\pi/2)[1 - (1/2)e^{-t}]$, $t > 0$, et de centre t (réel). Deux points $z = x + iy$ et $z+a = (x+a) + iy$, $|y| \leq (\pi/2)[1 - (1/2)e^{-t}]$, sont toujours situés à l'intérieur d'un cercle K_t , si l'on a $a \leq e^{-1/2x}$. Désignons par Δ_ε la bande donnée par : $x > 0$, $|y| < (\pi/2)(1 - e^{-x})$. Il existe alors une constante Λ telle que

$$|f(x + iy)| < \Lambda e^{2x - \bar{N}(x)}.$$

On en déduit que

$$\log |f(x + iy)| < \log \Lambda + 2x - \bar{N}(x) = -N_1(x).$$

L'application du théorème de MM. Mandelbrojt-Mac-Lane à la fonction $f(z)$ pour la bande Δ_ε prouve que $f(z) \equiv 0$ donc aussi $u(x, y) \equiv 0$.

On peut généraliser le théorème II aux bandes non rectilignes.

TOPOLOGIE. — *Sur un théorème de la convexité régulière non linéaire.*

Note de M. **CLAUDE BERGE**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Se référant à des notations précédentes ⁽¹⁾, nous montrerons que si l'on suppose en outre la semi-continuité supérieure, le théorème IV est encore valable avec l'inégalité stricte.

THÉOREME. — *Soit, sur un espace vectoriel topologique E, une famille conique-convexe \mathcal{F} de fonctions scalaires convexes et continues. Si l'on considère dans E un ensemble C convexe compact et un ensemble C' régulièrement convexe au sens \mathcal{F} disjoint de C, il existe une fonction f appartenant à \mathcal{F} et un nombre α tels que*

$$f(x) > \alpha \quad (x \in C), \quad f(x) < \alpha \quad (x \in C').$$

En effet, à tout $x \in C$, on peut faire correspondre un élément f_x de \mathcal{F} et deux nombres α_x et δ_x tels que

$$\begin{aligned} \delta_x &> 0, \\ f_x(x) &> \alpha_x, \\ f_x(y) &< \alpha_x + \delta_x \quad (y \in C'). \end{aligned}$$

C étant compact, on peut le recouvrir avec un nombre fini n d'ensembles

⁽¹⁾ *Bull. de la Soc. Math. de France*, 82, 1954, fascicule 3 (à paraître).

ouverts du type $\Omega_i = \{x/f_i(x) > \alpha_i\}$ [où $x_1, x_2, \dots, x_n \in C$, $f_i = f_{x_i}$, $\hat{\alpha}_i = \hat{\alpha}_{x_i}$, $\alpha_i = \alpha_{x_i}$].

Considérons l'application continue σ de E dans R^n , définie par

$$x \rightarrow \sigma x = \{f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x)\}.$$

Dans R^n , $\sigma C'$ est contenu dans un cône K , convexe et fermé, d'équation

$$\xi_i \leq \alpha_i \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

σC est disjoint du cône K' d'équation

$$\xi_i \leq \alpha_i \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Démontrons que son enveloppe convexe $\overline{\sigma C}$ est aussi disjointe de K' ; en effet, s'il n'en était pas ainsi, il existerait dans C , q éléments x_1, x_2, \dots, x_q tels que

$$p_1(\sigma x_1) + p_2(\sigma x_2) + \dots + p_q(\sigma x_q) = \xi \in K'.$$

Or, cette hypothèse est absurde, car on a pour un indice i bien choisi la relation

$$(\xi)_i = p_1 f_i(x_1) + p_2 f_i(x_2) + \dots + p_q f_i(x_q) \geq f_i(p_1 x_1 + p_2 x_2 + \dots + p_q x_q) > \alpha_i.$$

Le convexe $\overline{\sigma C}$ étant ainsi disjoint de K' , l'enveloppe convexe fermée $\overline{\sigma C}$ est disjointe de K ; de plus, $\overline{\sigma C}$ est un ensemble convexe compact (puisque l'application σ est continue, et l'espace R^n complet). On peut donc le séparer du convexe fermé K par un hyperplan d'équation $\sum_{i=1}^n \lambda_i \xi_i = \alpha$, avec

$$\lambda_i \geq 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

$f = \sum_{i=1}^n \lambda_i f_i$ appartient à \mathcal{F} , et vérifie

$$f(x) > \alpha \quad (x \in C)$$

$$f(x) < \alpha \quad (x \in C').$$

Remarque. — On sait que dans un espace localement convexe E , la notion de « convexe fermé » et celle de « régulièrement convexe au sens E^* » coïncident, si bien que l'on peut considérer la plupart des propriétés des ensembles fermés convexes dans un espace localement convexe comme des cas particuliers de propriétés d'ensembles régulièrement convexes dans un espace vectoriel topologique quelconque. (C'est le cas où $\mathcal{F} = E^*$).

Ainsi, le théorème précédent est une généralisation de la proposition bien connue : « Étant donné, dans un espace localement convexe, un convexe fermé C' et un convexe compact C disjoints, il existe un hyperplan fermé les séparant strictement » ⁽²⁾.

(2) Cf. N. BOURBAKI, *Éléments de Mathématique*, I, Livre V, chap. II, prop. 4, p. 73.

ESPACES VECTORIELS. — *Sur une définition combinatoire des espaces vectoriels classiques.* Note de M. MARCEL PAUL SCHÜTZENBERGER, présentée par M. René Garnier.

Une théorie purement combinatoire des espaces vectoriels hermitiens, orthogonaux ou symplectiques peut être développée à partir de la seule notion de fermeture de Galois ⁽¹⁾ en postulant l'existence d'une opération ternaire qui correspond à l'intersection de l'hyperplan polaire d'un vecteur avec un sous-espace dont une base est formée de deux vecteurs conjugués. Si ces derniers sont en outre isotopes, il en est de même de l'intersection et une grande partie des résultats subsiste donc pour les « null systems » ⁽²⁾ qui sont la restriction d'un espace vectoriel à l'ensemble de ses vecteurs isotopes.

E sera un ensemble d'éléments que l'on appellera « points » (ce seront, en fait, les vecteurs habituels) et que l'on représentera toujours par des minuscules. φ sera une relation binaire symétrique dite « de conjugaison » entre ces points. P étant une partie de E, P^* désignera l'ensemble des points de E conjugués avec tous les points de P; $P^{**} = (P^*)^*$ sera la *fermeture de Galois* de P. On sait ⁽¹⁾ que l'application $P \rightarrow P^{**}$ applique le treillis $\mathfrak{P}(E)$ des parties de E sur un treillis complet $\mathfrak{G}(E)$ et l'on écrira

$$P + Q = P^{**} + Q^{**} = (P \cup Q)^{**} = (P^* \cap Q^*)^* = \{x : P^* \cap Q^* \subset x^*\}.$$

AXIOME I. — Une telle structure $\mathcal{E} = (E, \varphi)$ sera une « relation bilinéaire classique » (RBC), si et seulement si, $a \neq b$; $a \varphi b$; $c \notin a^* \cap b^*$ entraînent $c^* \cap (a + b) =$ un point unique.

On déduit de I :

1° Une condition nécessaire et suffisante pour que \mathcal{E} soit séparable (c'est-à-dire que pour tout $a : a^{**} = a$) est que E^* (qui est au plus un point) soit vide.

2° Si les (E_i, φ_i) sont des RBC disjointes, leur « somme directe » $\mathcal{E} = (E = \bigcup E_i, \varphi)$ avec φ définie par : $x \varphi y$ si $x \in E_i$ et $y \in E_j$ ($i \neq j$) ou si $x \varphi_i y$ quand $x, y \in E_i$, est aussi une RBC. $\mathfrak{G}(E)$ est le produit direct des $\mathfrak{G}(E_i)$. Réciproquement, une condition nécessaire et suffisante pour que \mathcal{E} soit décomposable de cette manière est que pour au moins un a , l'ensemble $\beta(a)$ des points b distincts de a tels que $a \varphi b$ et $a + b = a \cup b$, ne soit ni vide ni formé de points tous conjugués entre eux. Si pour au moins un a , $\emptyset \neq \beta(a) \subset (\beta(a))^*$, \mathcal{E} est la réunion d'un espace vectoriel dont tous les points sont conjugués avec son espace dual.

⁽¹⁾ Cf. G. BIRKHOFF, *Lattice Theory*, chap. IV et J. RIGUET, *Bull. Soc. Math.*, 1948, p. 114-155.

⁽²⁾ R. BRAUER, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 42, 1936, p. 247-254 et 51, 1945, p. 903-906.

On se limitera désormais aux RBC séparables et indécomposables & telles que l'on puisse trouver une autre RBC, \mathcal{F} , jouissant des mêmes propriétés et que $E \subset F$, $E^{**} = E$ dans F . On dira que A admet une « base normale » S si $A = S^{**}$ et si pour tout point $s \in S$, ou bien $S \subset s^*$, ou bien il existe un s' unique dans S tel que $S - s' \subset s^*$. S sera dite « orthogonale » si en outre aucun de ses points n'est conjugué avec lui-même.

3° Si E admet une base normale, $\mathfrak{E}(E)$ est semi-modulaire, mais non nécessairement modulaire comme le montre l'exemple des « null systems ». On a cependant pour tout A admettant une base normale et B une base finie : $A^* \cap (A + A^* \cap B) = A^* \cap A + A^* \cap B$, identité qui généralise la *loi modulaire*.

4° Si E admet une base orthogonale ou si pour tout s et s' distincts dans la base normale S de E et tout $c \in E$, $c^* \cap (s + s') \neq \emptyset$, $\mathfrak{E}(E)$ est un treillis de géométrie projective [$\mathfrak{E}(E)$ est modulaire, complété et indécomposable]. Il en est de même si I est remplacé par la condition plus forte : pour tout a, b et c , $a \neq b$ et $c \notin a^* \cap b^*$, entraînent $c^* \cap (a + b) =$ un point unique ; on sait en effet, dans ce cas, construire une base normale de E , qui est orthogonale si E contient au moins un point non conjugué avec lui-même.

HYDRAULIQUE. — *Actions électromagnétiques sur les liquides en mouvement, notamment dans la couche limite d'obstacles immergés.*

Note (*) de MM. ÉTIENNE CRAUSSE et PIERRE CACHON, transmise par M. Charles Camichel.

Un courant électrique et un champ magnétique agissant simultanément sur un liquide conducteur en mouvement créent des forces électromagnétiques qui modifient les propriétés usuelles de l'écoulement, en particulier l'allure du sillage des obstacles.

Soit un liquide conducteur en mouvement parcouru par un courant électrique et soumis simultanément à l'action d'un champ magnétique, tous deux d'origine extérieure. Les forces électromagnétiques ainsi créées dans le liquide se composent avec les forces hydrodynamiques, ce qui peut modifier les propriétés usuelles de l'écoulement.

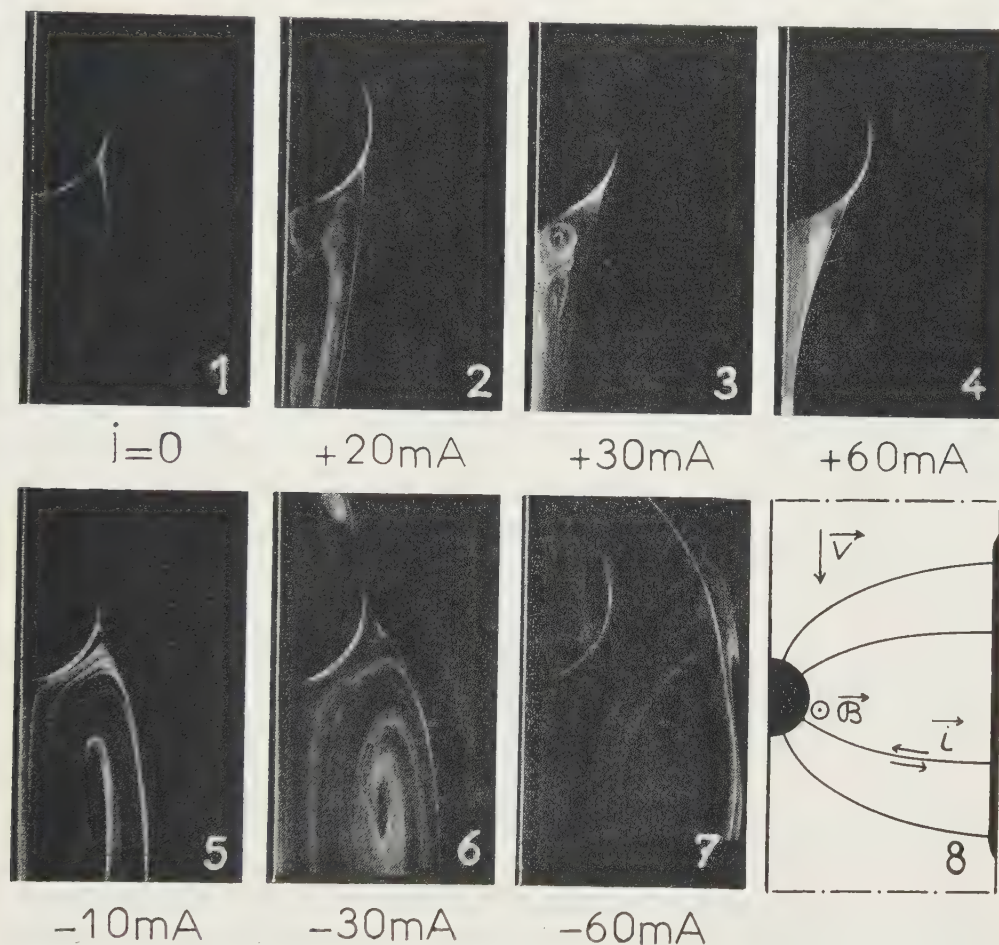
En particulier, il est possible de modifier le sillage d'un obstacle immergé dans le liquide en localisant les forces électromagnétiques dans la couche limite de l'obstacle.

Considérons en effet une conduite de section rectangulaire, en plexiglass, parcourue par un liquide conducteur (eau). On fait circuler un courant électrique continu entre un obstacle cylindrique en cuivre de section demi-circulaire, disposé contre l'une des parois, et une électrode opposée, également en cuivre (fig. 8). Un champ magnétique parallèle aux génératrices

(*) Séance du 21 juin 1954.

de l'obstacle est créé sur le pourtour de celui-ci par un aimant permanent (aimant de magnétron) extérieur à la conduite et convenablement disposé.

Dans ces conditions, le liquide de la couche limite est soumis à des forces électromagnétiques, dirigées dans le sens de l'écoulement ou en sens inverse, selon les sens relatifs du courant électrique i et de l'induction magnétique en chaque point. Faisons varier i en grandeur et en sens, tous les autres paramètres restant constants.



Pour $i = 0$, le sillage présente l'aspect habituel donné figure 1 (tout au moins dans la mesure où les courants induits dans le liquide ont un effet négligeable). On sait qu'il existe alors le long de l'obstacle un gradient longitudinal de pression, qui est négatif dans la zone d'attaque (pressions décroissantes dans le sens de l'écoulement, donc accélératrices) et positif vers l'aval (pressions retardatrices). Selon la théorie classique, l'effet retardateur du gradient aval sur les particules de la couche limite provoque

la formation d'un sillage, avec écoulement en retour contre la paroi de l'obstacle.

Lorsque les forces électromagnétiques agissent dans le sens de l'écoulement, elles accentuent l'effet accélérateur du gradient de pression amont et réduisent l'effet retardateur du gradient aval, ce qui doit déplacer le point de décollement vers l'aval et réduire l'ampleur du sillage. C'est bien ce que montrent les figures 2, 3 et 4, obtenues pour des valeurs de i de plus en plus grandes.

Au contraire, lorsque les forces électromagnétiques agissent à l'opposé de l'écoulement, le point de décollement remonte vers l'amont, pour des raisons inverses de celles qui précèdent (*fig. 5*). Si i est relativement fort, on observe une zone morte à l'amont de l'obstacle (*fig. 6*), qui peut même rejoindre la zone aval en rejetant assez loin de l'obstacle la surface de discontinuité (*fig. 7*).

L'expérience correspond aux données suivantes : conduite de section $90 \times 20 \text{ mm}^2$, cylindre de diamètre 30 mm, eau à environ 19°C , vitesse moyenne 0,90 cm/s, intensité de courant comprise entre $\pm 60 \text{ mA}$.

Nous avons également obtenu, autour d'un cylindre circulaire placé dans le plan médian de la conduite, un sillage dissymétrique rappelant étroitement celui observable sur les cylindres tournants (effet Magnus).

Le procédé étudié, qui permet donc un contrôle de la couche limite, offre probablement aussi des possibilités d'action sur la turbulence du courant liquide.

HYDRAULIQUE. — *Oscillations dans une cheminée d'équilibre placée à l'aval d'une galerie en charge précédée par un canal à écoulement libre*. Note de M. SÉBASTIEN GERBER, transmise par M. Léopold Escande.

Établissement des équations des oscillations dans un système d'amenée comportant, en amont de la galerie en charge, un canal à écoulement libre.

Dans certaines usines, les ouvrages d'amenée comportent, en série, d'amont en aval, un canal à écoulement libre, une galerie en charge, une chambre d'équilibre et une conduite forcée (*fig. 1*).

Nous utilisons les notations habituelles des cheminées d'équilibre et nous désignons par σ une section mouillée du canal et W la vitesse moyenne correspondante, les indices 1 et 2 se rapportant respectivement aux extrémités aval et amont, l'indice zéro caractérisant le régime permanent initial.

L'équation des forces vives ⁽¹⁾ et les relations de continuité s'é-

⁽¹⁾ L. ESCANDE et J. NOUGARO, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1681.

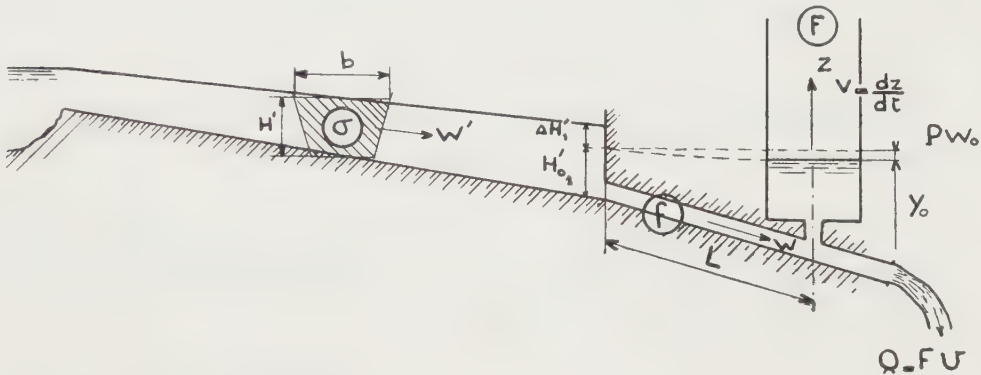
crivent

$$\begin{aligned} \frac{L}{\pi} \frac{dW}{dt} + Z - \Delta H'_1 + P_W &= 0, \quad \text{avec} \quad P_W = k W^2, \\ fW &= F(V + U), \\ W'_1 \sigma_1 &= fW. \end{aligned}$$

L'action du régulateur qui maintient constante la puissance hydraulique, se traduit par la relation

$$Q_0 Y_0 = Q(Y_0 + P_{W_0} + Z),$$

Y désignant la hauteur de chute.



Nous utilisons les valeurs relatives

$$\begin{aligned} v &= \frac{V}{V_0}, & w &= \frac{W}{W_0}, & u &= \frac{U}{U_0}, & p &= \frac{P_W}{Z_*}, & z &= \frac{Z}{Z_*}, & t' &= \frac{t}{T}, \\ x &= \frac{P_{W_0} + Z}{Z_*}, & y_0 &= \frac{Y_0}{Z_*}, & w' &= \frac{\Delta W'}{W_0}, & h' &= \frac{\Delta H'}{H_0'}, \end{aligned}$$

avec, en appelant H' le tirant d'eau dans le canal

$$\begin{aligned} H' &= H_0' + \Delta H', & W' &= W_0' + \Delta W', \\ Z_* &= W_0' \sqrt{\frac{L}{g} \frac{f}{F}}, & T &= 2\pi \sqrt{\frac{LF}{g f}}. \end{aligned}$$

En nous limitant au cas des oscillations de faible amplitude, nous aboutissons à l'équation

$$\frac{d^2 x}{dt'^2} + 2\pi \frac{2P_0 Y_0 - 1}{Y_0} \frac{dx}{dt'} + 4\pi^2 \frac{Y_0 - 2P_0}{Y_0} x - 4\pi^2 \varepsilon h'_1 = 0, \quad \text{avec} \quad \varepsilon = \frac{H_0''}{Z_*},$$

H'' étant la profondeur moyenne du canal

A la chambre d'eau, avec $\sigma_1 = \sigma_{01} + \Delta\sigma_1$ l'équation de continuité s'écrit

$$(W'_{01} + \Delta W'_1)(\sigma_{01} + \Delta\sigma_1) = fW.$$

En négligeant $\Delta W_1 \Delta \sigma_1$ devant $W'_{01} \Delta \sigma_1$ et $\sigma_{01} \Delta W_1$ on peut écrire, b désignant la largeur du canal à la surface libre

$$W'_{01} \sigma_{01} + \sigma_{01} \Delta W_1 + W'_{01} \Delta \sigma_1 = fW,$$

d'où puisque $\Delta \sigma_1 \neq b_{01} \Delta H_1$ et $Q_0 = fW_0 = W'_{01} \sigma_{01} = W'_{01} b_{01} H''_{01}$:

$$1 + \frac{\Delta W_1}{W'_{01}} + \frac{\Delta H_1}{H''_{01}} = \frac{W}{W_0},$$

soit, en valeur relative :

$$1 + w'_1 + h'_1 = w.$$

Nous verrons dans une prochaine Note, comment ces équations nous ont permis de résoudre le problème de la stabilité des oscillations.

ASTROPHYSIQUE. — *Particularités du spectre de ρ Léonis*. Note de M. HECTOR ROJAS et M^{me} RENÉE HERMAN, présentée par M. André Danjon.

Le spectre de ρ Leo a été soupçonné à plusieurs reprises de variabilité, sans qu'on puisse donner de précisions sur la nature de ces variations. La présente étude tend à confirmer ces variations et à préciser leur nature. Il semble que le spectre passe très rapidement de B₁ I_b à B₂ I_a. Il est possible que quelques raies figurent également en émission mais pendant un temps très court.

Signalée par O. Mohler (1940) comme ayant H₂ faible (à émission douteuse), nous l'avons introduite dans notre programme d'étoiles Be. Annoncée par Campbell comme binaire spectroscopique, elle avait été retirée de la liste par la suite. En 1916, W. E. Harper, à Ottawa, a essayé, sans succès, à l'aide de 65 spectres, de trouver une période. Il signale en outre, que la raie K est d'aspect variable et sa vitesse 30 km/s plus faible que celle des autres raies. La même année, B. H. Dawson, à Ann Arbor, trouve que les raies violettes, autres que la raie K, sont d'aspect variable. Il estime que, si les variations observées sont dues à l'existence de deux composantes, la période doit être très courte puisque des changements peuvent être constatés à moins d'une heure d'intervalle. Sa conclusion est la même que celle de Harper : le caractère variable de certaines raies suggère la complexité de l'étoile alors que les mesures de vitesses radiales ne la confirment pas. En 1925, D. W. Lee a trouvé une vitesse de 16 km/s supérieure à celle de Dawson et conclut à la variabilité. E. B. Frost, S. B. Barret et O. Struve (1926), utilisant les vitesses de tous les observateurs précédents, estiment que celles-ci, groupées par années, montrent un changement de longue période de l'ordre de 8 à 10 ans. La vitesse des raies CaII change apparemment en même temps que les autres mais est toujours de 30 km/s inférieure.

Tous ces résultats nous ont incités à étudier cette étoile de très près. Nous l'avons photographiée en 1952 et 1953 au prisme-objectif à l'Observatoire de

Meudon et avons trouvé également des variations peu nettes mais réelles. Nous disposons de 8 spectres en 1952, 22 spectres en 1953.

Ceux-ci donnent les mêmes résultats que ceux de Harper et Dawson. Les raies situées du côté violet de H_{ϵ} ont un aspect et une intensité essentiellement variables. La raie $HeI\ 3965$ subit des changements très importants : très fine et très intense sur POZ 175, elle est à peu près invisible sur POZ 174, pris 1 h plus tôt. Le rapport d'intensité $HeI\ 4009/NI\ 3995$ subit des variations importantes, les blends à 4070 et 4650 ont un aspect variable, il en est de même de la plupart des raies OII , NI , $SiIII$, $CH\ 4267$, etc. Mais, hors les variations de $HeI\ 3965$, les changements observés sont assez faibles pour qu'on soit amené à les mettre en doute.

Nous avons repris cette étude avec des moyens plus puissants en nous mettant à l'abri des difficultés inhérentes au prisme-objectif pour lequel la qualité des images et la diffusion par le ciel jouent un rôle important. Dans ce but, nous avons utilisé le spectrographe à 1 prisme attaché au télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. En mars 1954, nous avons pris 31 spectres, généralement par séries de 6 séparés par des temps de 1 à 4 mn.

Nous avons retrouvé les mêmes variations, parfois plus accusées. Sur le cliché F 152 du 20 mars 1954, pris entre 23 h 30 m et 23 h 50 m TU, on peut voir la croissance progressive de $HeI\ 3965$ sur les trois premiers spectres et sa décroissance sur les trois derniers. Ce phénomène se retrouve à un moindre degré sur d'autres clichés, ce qui permet d'affirmer sa réalité. Les variations de $HeI\ 3965$ sont accompagnées de celles de $HeI\ 5016$ provenant du même niveau inférieur 2^1S qui est métastable. De telles variations ont déjà été observées pour d'autres étoiles. La raie $MgII\ 4481$ subit également des changements importants qui semblent opposés à ceux de $HeI\ 3965$. Ce fait serait conforme à la dilution de la radiation : $MgII\ 4481$ étant très sensible à la dilution alors que $HeI\ 3965$ ne l'est pas. On pourrait en conclure l'existence d'une enveloppe. Les autres variations peuvent se résumer, semble-t-il, par un passage du type B_1I_b au type B_2I_a . Il est possible que l'enveloppe soit de type B_2 alors que l'étoile serait de type B_1 . Il est d'ailleurs à noter que cette étoile, classée B_1I_b par Morgan et M^{me} Mack, a été classée B_2I_a par Chalonge, il n'est pas impossible que cette différence soit réelle. Su-Shu Huang et O. Struve ⁽¹⁾, ont d'ailleurs trouvé, sauf erreur dans les hypothèses de départ, que la partie inférieure de l'atmosphère, donnant les raies faibles et moyennes, est le siège d'un mouvement de masse régulier alors que la partie extérieure est le siège d'un mouvement de masse irrégulier, c'est-à-dire d'une turbulence à grande échelle. Ils en déduisent la possibilité de deux modèles pour l'atmosphère de ρ Leo. La seconde admettrait une zone convective ou, plus proba-

(1) *A. J.*, 118, 1953, p. 463.

blement, un champ de protubérances qui créerait une turbulence à grande échelle dans les couches les plus élevées de l'atmosphère.

L'existence d'un tel champ de protubérances pourrait expliquer l'inhomogénéité des couches supérieures et la complexité du spectre en même temps que la rapidité des variations.

En ce qui concerne les raies Ca II, W. S. Adams (1943) a noté, à la suite de Beals, la complexité des raies H et K. Il observe des raies triples d'intensité modérée, indiquant des nuages absorbants minces et remarque que ce fait est particulièrement intéressant, l'étoile étant éloignée du plan galactique. On sait d'autre part, comme nous l'avons signalé plus haut, que ces raies subissent les mêmes variations de vitesse que les autres raies stellaires. Nous avons observé des changements d'intensité des raies Ca II qui semblent même, parfois, apparaître en émission. L'ensemble de ces observations pourrait s'expliquer par l'existence d'une enveloppe de calcium plus ou moins étendue comme on l'a observée dans d'autre cas. Toutefois, la dispersion utilisée n'est pas suffisante pour assurer l'identification de ces émissions qui ne sont probablement pas les seules.

Ainsi, il semble bien que la structure de cette étoile est complexe et il serait intéressant de l'étudier avec des moyens plus puissants et dans d'autres domaines spectraux.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Principe de Huygens en Théorie de l'électron de Dirac et intégrales de contour.* Note (*) de M. PHAN VAN LOC, présentée par M. Louis de Broglie.

Le principe de Huygens en Théorie de Dirac a été exprimé par des formules ⁽¹⁾ où entrent des intégrales de surface, soit, pour des fonctions d'ondes $\psi_n(x_u, ct)$

$$(1) \quad 4\pi\psi_n(x_u, ct) = -c(ik_0 x_i + q x_0 + \alpha_u \partial^u) \int_S \alpha_u n^u \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \int_{-\frac{r}{c}}^{t-\frac{r}{c}} \psi_n(x'_u, c\tau) J_0(k_0 \gamma) d\tau \right] dS'.$$

Ces intégrales de surface peuvent se transformer en intégrales de contour dans certains cas d'application, et ce, de la manière suivante :

Tout d'abord, on a les relations entre opérateurs

$$(2) \quad (\alpha_u \partial^u) (\alpha_u n^u) = n_u \partial^u - (n^v \partial^v - n^w \partial^w) \alpha_v \alpha_w,$$

$$(3) \quad (\alpha_u n^u) (\alpha_u \partial^u) = n_u \partial^u + (n^v \partial^v - n^w \partial^w) \alpha_v \alpha_w;$$

$(u, v, w) = 1, 2, 3$ et l'on fait usage de la règle de sommation sur les indices muets.

(*) Séance du 21 juin 1954.

(1) PHAN VAN LOC, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 649.

Ensuite, on opère les dérivations sous le signe somme en notant que pour les fonctions de r , $\partial^u = -\partial'^u$, et que, pour l'opérateur $q = c^{-1} \partial_t$, on le retrouve simplement agissant sur la fonction $\psi_n(x'_n, c\tau)$ seule.

Dans ces conditions, l'expression (1) peut s'écrire

$$(4) \quad 4\pi\psi_n(x_n, ct) = c \int_S [n_u \partial'^u - (n^v \partial'^v - n^{vv} \partial'^v) \alpha_v \alpha_{vv}] \\ \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \int_{-\infty}^{t-\frac{r}{c}} \psi_n(x'_n, c\tau) J_0(k_0 \gamma) d\tau \right\} dS' \\ - c \int_S \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \int_{-\infty}^{t-\frac{r}{c}} [(ik_0 \alpha_k + q \alpha_0) (\alpha_u n^u) \right. \\ \left. + n_u \partial'^u - (n^v \partial'^v - n^{vv} \partial'^v) \alpha_v \alpha_{vv}] \right. \\ \left. \times \psi_n(x'_n, c\tau) J_0(k_0 \gamma) d\tau \right\} dS'.$$

Des équations de Dirac : $(q \alpha_0 - ik_0 \alpha_k - \alpha_u \partial'^u) \psi_n(x'_n, ct) = 0$, on déduit : $(q \alpha_0 - ik_0 \alpha_k) \psi_n = (\alpha_u \partial'^u) \psi_n$. Multiplions les deux membres en avant par $\alpha_u n^u$; en utilisant (3) et en remarquant que pour les matrices du type Dirac, $\alpha_u \alpha_k = -\alpha_k \alpha_u$, on a

$$(5) \quad (q \alpha_0 - ik_0 \alpha_k) (\alpha_u n^u) \psi_n = [n_u \partial'^u + (n^v \partial'^v - n^{vv} \partial'^v) (\alpha_v \alpha_{vv})] \psi_n.$$

Dans la deuxième intégrale de (4), faisons la substitution (5).

Les termes en $(n^v \partial'^v - n^{vv} \partial'^v) (\alpha_v \alpha_{vv}) \psi_n$ se détruisent, et il reste

$$(6) \quad 4\pi\psi_n(x_n, ct) = c \int_S n_u \partial'^u \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \int_{-\infty}^{t-\frac{r}{c}} \psi_n(x'_n, c\tau) J_0(k_0 \gamma) d\tau \right\} dS' \\ + c \int_S \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \int_{-\infty}^{t-\frac{r}{c}} [n_u \partial'^u \psi_n(x'_n, c\tau) J_0(k_0 \gamma) d\tau] \right\} dS' \\ + c \int_C (\alpha_v \alpha_{vv}) \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \int_{-\infty}^{t-\frac{r}{c}} \psi_n(x'_n, c\tau) J_0(k_0 \gamma) d\tau \right\} dl''.$$

La dernière intégrale est une intégrale de contour, transformée d'après la formule $\int_S [\vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \Phi] dS = \int_C \Phi \vec{dl}$, si S est une cloison limitée par C, ainsi qu'il arrive dans les problèmes de diffraction par un trou percé dans un écran.

Pour des fonctions sinusoïdales de la forme $\psi_n(x_n) e^{ik_0 ct}$, nous avons montré (1) que :

$$(7) \quad \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \int_{-\infty}^{t-\frac{r}{c}} e^{ik_0 c\tau} J_0(k_0 \gamma) d\tau = \frac{1}{c} \frac{e^{-ik_0 r}}{r}.$$

avec $K^2 = k^2 - k_0^2$, de sorte qu'après suppression du facteur e^{ikt} , (6) devient

$$(8) \quad 4\pi\psi_n(x_u) = \int_S \left\{ \frac{e^{-iKr}}{r} \frac{\partial}{\partial n} \psi_n - \psi_n \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{e^{-iKr}}{r} \right) \right\} dS' + \int_C \frac{e^{-iKr}}{r} \alpha_u \psi_n d\Omega.$$

en utilisant la matrice duale $\alpha_u = 1/2(\alpha_v \alpha_{uv} - \alpha_{uv} \alpha_v)$ et en faisant toujours la sommation sur les indices muets. On peut naturellement aboutir à (8), en se servant de (2), (3), (5) et en partant de la formule (2) réduite pour les ondes sinusoïdales :

$$4\pi\psi_n(x_u) = (ik\alpha_0 + ik_0\alpha_k + \alpha_u\delta^u) \int_S \frac{e^{-iKr}}{r} (\alpha_u n^u) \psi_n(x'_u) dS'.$$

L'intégrale de surface qui subsiste dans (8) se transforme en intégrale de contour suivant des méthodes classiques (3). S'il s'agit d'une source ponctuelle $Q(\xi_u)$ à une distance $\rho = \sqrt{(\xi_u - x'_u)(\xi^u - x'^u)}$ d'un point courant (x'_u) de S, on a

$$\int_S \left\{ \frac{e^{-iKr}}{r} \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{e^{-iK\rho}}{\rho} \right) - \frac{e^{-iK\rho}}{\rho} \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{e^{-iKr}}{r} \right) \right\} dS' = - \int_C \frac{e^{-iK(r+\rho)}}{r\rho} \left[\frac{\vec{r}}{r} \times \frac{\vec{\rho}}{\rho} \right] d\Omega.$$

L'expression (8) contient quatre formules ($n=1, 2, 3, 4$) qui sont les mêmes que celles proposées par A. Rubinowicz (4), mais notre écriture a l'avantage d'être plus condensée grâce à l'usage des matrices de Dirac; la démonstration est aussi tout à fait différente.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Définitions et propriétés analytiques des matrices R et S associées aux forces tensorielles. I. Cas de la matrice R.* Note (*) de MM. **WILLIAMS LASKAR** et **MARCOS MOSHINSKY**, présentée par M. Louis de Broglie.

En présence de forces tensorielles, on peut exprimer la fonction d'onde associée à l'état triplet sous la forme (4) :

$$\Psi = r^{-1} u_{1j}^{(r)} \vec{Y}_{j,j-1}^M(\theta, \varphi) + r^{-1} u_{2j}^{(r)} \vec{Y}_{j,j+1}^M(\theta, \varphi)$$

Pour $r < a$, les coefficients radiaux des harmoniques sphériques vectorielles vérifient l'équation matricielle :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \Lambda(r) + E \right] \begin{bmatrix} u_{1j} \\ u_{2j} \end{bmatrix} = 0$$

(2) E. DURAND, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1337-

(3) BAKER et COPSON, *The Mathematical Theory of Huygens' Principle*, Oxford, 1939; A. RUBINOWICZ, *Acta Physica Polonica*, XII, 1953, fasc. 3, 4.

(4) *Acta physica Polonica*, XII, 3, 1934.

(*) Séance du 21 juin 1954.

(1) M. MOSHINSKY, article à paraître au *Journal de Physique*.

avec :

$$A(r) = \frac{1}{r^2} \begin{bmatrix} (J-1)J & 0 \\ 0 & J(J+1) \end{bmatrix} + V_c(r) + \frac{V_T(r)}{2J+1} \begin{bmatrix} J-1 & -3[J(J+1)]^{\frac{1}{2}} \\ -3[J(J+1)]^{\frac{1}{2}} & J+2 \end{bmatrix};$$

$V_c(r)$ et $V_T(r)$ sont des potentiels continus à court rayon d'action, que nous prendrons nuls pour $r > a$. Nous donnerons ici les définitions des matrices R et S ⁽²⁾ associées aux forces tensorielles ainsi que les propriétés analytiques de ces matrices considérées comme fonction de l'énergie $E = k^2$ ou du nombre d'onde k .

Notations : Le système utilisé est tel que $\hbar = c = 2\mu = 1$, μ étant la masse réduite. Nous n'indiquerons les indices J et M que s'ils sont indispensables. L'indice prime ($'$) traduit la dérivation par rapport à la variable r .

Deux solutions de (1), régulières et linéairement indépendantes, s'écrivent chacune suivant une colonne de la matrice $H_J(E, r)$:

$$H_J(E, r) = \begin{bmatrix} h_{11}^J(E, r) & h_{12}^J(E, r) \\ h_{21}^J(E, r) & h_{22}^J(E, r) \end{bmatrix}$$

avec les conditions :

$$(2) \quad H_J(E, 0) = 0 \quad \text{et} \quad H_J'(E, 0) = 1.$$

Nous pouvons alors définir la matrice $R^J(E)$ par la relation :

$$(3) \quad H_J(E, a) = \begin{bmatrix} R_{11}^J(E, a) & R_{12}^J(E, a) \\ R_{21}^J(E, a) & R_{22}^J(E, a) \end{bmatrix} H_J'(E, a).$$

La matrice $R(E)$ ainsi définie ne dépend pas du couple choisi de solutions linéairement indépendantes. $H(E, r)$ étant solution de l'équation différentielle (1), compte tenu des conditions (2), toutes ses composantes, comme toutes les composantes de $H_J(E, r)$ sont des fonctions entières de E ⁽³⁾ qui sont réelles si E est réel. Dans ce cas :

$$(4) \quad R(E) = H(E, a) [H'(E, a)]^{-1}.$$

aura toutes ses composantes fonction de E , donc fonction paire de k , et de plus, fonction méromorphe de E comme quotient de deux fonctions entières de E ⁽⁴⁾.

En vue d'établir les propriétés analytiques de la matrice S , montrons que la partie imaginaire de toute forme hermitienne formée avec la matrice $R(E)$ a le même signe que la partie imaginaire de E . Nous avons en effet (5) et (6) :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \Lambda(r) + E \right] H = 0 \quad \text{et} \quad \left[\frac{d^2}{dr^2} \tilde{H}^* - \tilde{H}^* \Lambda(r) + \tilde{H}^* E^* \right] = 0.$$

⁽²⁾ E. P. WIGNER et L. EISENBUD, *Phys. Rev.*, **72**, 1947, p. 29.

⁽³⁾ E. GOURSAT, *Cours d'Analyse Mathématique*, t. III (4^e éd.), p. 20-25.

⁽⁴⁾ E. GOURSAT, *Cours d'Analyse Mathématique*, t. II (6^e éd.), p. 157.

En tenant compte du fait que la matrice A est réelle et symétrique, nous obtenons :

$$(7) \quad \frac{d}{dr} [\tilde{H}^* H' - \tilde{H}'^* H] = (E^* - E) \tilde{H}^* H.$$

L'intégration entre 0 et a , compte tenu des conditions (2) donne alors :

$$(8) \quad \tilde{H}^*(E, a) H'(E, a) - \tilde{H}'^*(E, a) H(E, a) = (E^* - E) \int_0^a \tilde{H}^*(E, r) H(E, r) dr.$$

L'équation (8) entraîne : $\det H'(E, a) \neq 0$ pour E complexe. On peut alors faire apparaître la matrice $R(E)$ définie par (3) en multipliant (8) à gauche par $(\tilde{H}^{*'}(E, a))^{-1}$ et à droite par $(H'(E, a))^{-1}$ pour obtenir :

$$(9) \quad R(E) - R^*(E) = (E - E^*) \int_0^a [\tilde{H}^{*'}(E, a)]^{-1} \tilde{H}^*(E, r) H(E, r) [H'(E, a)]^{-1} dr.$$

Remarquons que si E est réelle, $R(E)$ l'est aussi et l'équation (9) entraîne $R(E) = \tilde{R}(E)$, c'est-à-dire la symétrie de la matrice $R(E)$.

Étant donné un vecteur constant X , arbitrairement choisi, écrivons la forme hermitienne :

$$[\tilde{X}^*(R(E) - \tilde{R}^*(E))X] = (E - E^*) \int_0^a \tilde{X}^* [\tilde{H}^{*'}(E, a)]^{-1} \tilde{H}^*(E, r) H(E, r) [H'(E, a)]^{-1} dr.$$

L'intégrale du second membre est le carré d'un module, donc positive et nous avons bien :

$$(10) \quad \operatorname{Im}(\tilde{X}^* R(E) X) \operatorname{Im} E > 0.$$

En raison des propriétés de méromorphie, $\operatorname{Im}(X^* R(E) X) \operatorname{Im} E > 0$, la fonction $(\tilde{X}^* R^J(E) X)$ définie par (3) pour chaque valeur de J , est bien une fonction du type $\mathcal{R}(E)$, déjà étudié par E. P. Wigner⁽⁵⁾.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le calcul de la polarisabilité des orbitales atomiques 2p.* Note de MM. JACQUES TILLIEU et JEAN GUY, présentée par M. Jean Cabannes.

Pour déterminer la polarisabilité des orbitales atomiques 2p, il convient de résoudre l'équation⁽¹⁾ :

$$(1) \quad 2u\psi_0 + \psi_0 \Delta f + 2 \operatorname{grad} \tilde{f} \cdot \operatorname{grad} \psi_0 = 0,$$

(5) *Annals of Mathematics*, 53, 1951, p. 36.

(1) Tous les calculs sont faits en unités atomiques : a_0 pour les distances, e^2/a_0 pour les énergies et a_0^3 pour les polarisabilités.

où ψ_0 représentera par exemple la fonction propre $2p_z$, le champ étant supposé appliqué suivant l'axe Ou ($u = x, y$ ou z)⁽²⁾.

1. Les directions Ox et Oy donneront évidemment des résultats identiques. Avec $\psi(2p_z) = \sqrt{c^3/\pi} \rho \cos \theta e^{-c\rho}$, l'équation (1) s'écrit

$$(2) \quad 2\rho^2 e^{-c\rho} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi + \psi_0 \Delta f + 2 \overrightarrow{\text{grad } f} \cdot \overrightarrow{\text{grad } \psi_0} = 0$$

et peut être résolue rigoureusement. Il suffit de poser

$$(3) \quad f(\rho, \theta, \varphi) = g(\rho) \sin \theta \sin \varphi$$

car cette transformation permet la séparation des variables et (2) se réduit à l'équation différentielle

$$(4) \quad 2\rho^2 + \rho \frac{d^2 g}{d\rho^2} + (4 - c\rho) \frac{dg}{d\rho} - \frac{4}{\rho} g = 0$$

qui admet la solution particulière

$$(5) \quad g(\rho) = \rho \left(\frac{\rho}{2c} + \frac{3}{2c^2} \right),$$

d'où

$$(6) \quad f(\rho, \theta, \varphi) = \rho \left(\frac{\rho}{2c} + \frac{3}{2c^2} \right) \sin \theta \sin \varphi.$$

Cette solution est convenable, car la fonction propre perturbée par le champ électrique est de carré sommable. Elle conduit à la valeur rigoureuse de la polarisabilité

$$(7) \quad \alpha_x(2p_z) = \alpha_y(2p_z) = \int 2xf\psi_0^2 d\tau = \frac{39}{4c}.$$

2. Pour $\alpha_z(2p_z)$, il n'a malheureusement pas été possible de trouver un système de coordonnées permettant la séparation des variables de l'équation (1) qui s'écrit en coordonnées polaires

$$(8) \quad \rho^2 \sin \theta \cos \theta \frac{\partial^2 f}{\partial \rho^2} + \sin \theta \cos \theta \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + 2\rho(2 - c\rho) \sin \theta \cos \theta \frac{\partial f}{\partial \rho} \\ + (\cos^2 \theta - 2 \sin^2 \theta) \frac{\partial f}{\partial \theta} + 2\rho^3 \sin \theta \cos^2 \theta = 0.$$

Cette équation permet toutefois de montrer facilement que les polarisabilités $\alpha(c_1)$ et $\alpha(c_2)$ correspondant à deux valeurs c_1 et c_2 de la constante c , sont encore liées par la relation

$$(9) \quad \frac{\alpha(c_2)}{\alpha(c_1)} = \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

En utilisant la méthode empirique de Hassé⁽³⁾ avec $c = 1/2$ et en prenant pour

(2) J. GUY et M. HARRAND, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 616 et 716.

(3) H. R. HASSE, *Proc. Camb. Philos. Soc.*, 26, 1930, p. 542.

f le développement

$$(10) \quad f(\rho, \theta) = [b_0 + b_1 \rho + b_2 \rho^2 + \dots] \cos \theta,$$

on obtient un tableau de résultats dont la convergence paraît acceptable.

Nombre de paramètres	1	2	3	4
$\alpha_z(2p_z)$	1080	1542,8	1544,9	1546,3

En conclusion, on trouve pour les polarisabilités des orbitales du type $2p$

$$\alpha_x(2p_z) = \alpha_y(2p_z) = \frac{39}{4c^4} \quad (\text{valeur rigoureuse}),$$

$$\alpha_z(2p_z) = \frac{1546}{16c^4} \quad (\text{valeur approchée}).$$

MAGNÉTISME. — *Étude paramagnétique et thermique de l'alliage de Heusler* MnSnCu_2 . Note de MM. **PIERRE TAGLANG** et **GEORGES ASCH**, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'apparition du ferromagnétisme dans le système ternaire Mn, Sn, Cu est attribuée à l'existence d'une phase métallique, cristallisant dans le réseau du cube centré. Elle a pour paramètre $a = 6,16 \text{ \AA}$ et pour formule stœchiométrique MnSnCu_2 ⁽¹⁾, ⁽²⁾. Cette phase n'est cependant stable qu'à des températures supérieures à 500°C et son domaine d'extension est important à des températures supérieures à 625°C ⁽³⁾. E. Persson ⁽²⁾ a pu montrer par analyse aux rayons X que par des revenus lents à basse température cette phase est détruite; en même temps apparaissent deux phases : la phase ϵ du système Cu-Sn et un réseau cube à faces centrées de maille 7 \AA environ. Cette transformation est accompagnée de la disparition des propriétés ferromagnétiques. Il en résulte que les traitements thermiques ont une grande influence sur les propriétés magnétiques de l'alliage MnSnCu_2 .

Afin de pouvoir déterminer avec précision les températures de trempe donnant la plus forte aimantation, nous avons étudié cette transformation. L'alliage utilisé, de composition 25 % at. Mn, 25 % at. Sn, 50 % at. Cu a été fondu sous vide dans un four H. F. à partir des constituants dans un creuset en spinelle. Par un revenu lent de haute température suivi d'un recuit de 2500 h à 320°C , nous avons entièrement détruit la phase ferromagnétique.

L'étude paramagnétique faite sur l'échantillon ainsi traité permet de distinguer quatre états :

1° de 15°C à 400°C : l'état stable à basse température, caractérisé par

⁽¹⁾ E. PERSSON, *Z. Phys.*, **57**, 1929, p. 115.

⁽²⁾ S. VALENTINER, *Z. Metallkunde*, **44**, 1953, p. 59.

⁽³⁾ L. A. CARAPPELLA et R. HULTGREN, *Trans. A. T. M. E.*, 1942, p. 232.

une constante de Curie $C_M = 2,230$ et un point de Curie paramagnétique $\Theta_1 = +123^\circ \text{K}$; l'apparition sur la courbe du point de Curie de l'état ferromagnétique $\Theta_f = 245^\circ \text{C}$ indique qu'il subsistait des traces de cet état;

2° de 400°C à 440°C un état intermédiaire. Dans cette région la susceptibilité paramagnétique reste sensiblement constante : $\chi = 21,9 \cdot 10^{-6}$;

3° de 440°C à 650°C l'état stable à haute température : $C_M = 1,402$ et $\Theta_2 = +514^\circ \text{K}$. Le moment paramagnétique ($3,34 \mu_B$) de cet état est inférieur au moment ferromagnétique ($3,94 \mu_B$), ce qui est exceptionnel. A 650°C , fusion de l'alliage accompagnée d'une forte discontinuité des propriétés paramagnétiques.

4° Pour des températures supérieures à 650°C : état liquide : $C_M = 2,910$, $\Theta_3 = -119^\circ \text{K}$.

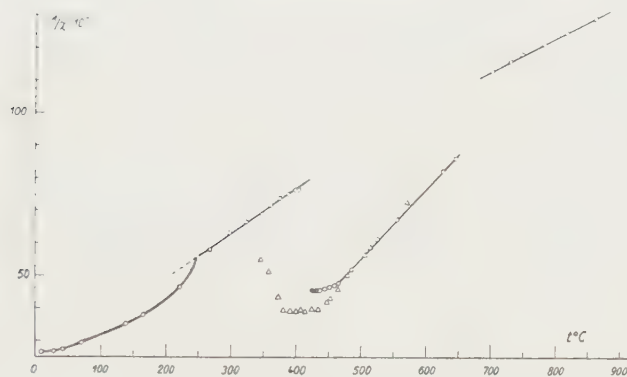


Fig 1 Etude paramagnétique

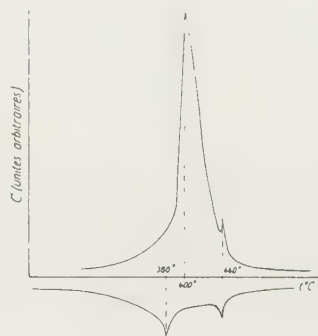


Fig 2 Etude thermique différentielle

Les deux résultats importants de cette étude sont :

1° la forte discontinuité des propriétés paramagnétiques accompagnant la fusion de l'alliage. Elle peut être expliquée par la disparition de la surstructure cube à faces centrées. A l'état de surstructure, les atomes de Mn sont à une distance de $4,36 \text{ \AA}$ alors que sans surstructure il peut y avoir des atomes de Mn à une distance de $2,68 \text{ \AA}$, distance qui correspond pour le Mn à un champ moléculaire négatif. Ce fait semble donc confirmer l'hypothèse de l'existence de la surstructure jusqu'à la fusion.

2° l'existence de l'état à susceptibilité constante. L'étude paramagnétique reprise sur différents échantillons dans le domaine de température de 380 à 440°C a montré que cet état est reproductible. Nous avons donc admis qu'il y avait deux transformations, une aux environs de 380°C et une seconde à 440°C . Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons fait une analyse thermique différentielle (fig. 2). Cette étude a permis d'identifier deux transformations : la première, irréversible, caractérisée par un effet thermique important a lieu à 405°C par températures croissantes et à 380°C par températures décroissantes.

Elle correspond à la ségrégation de la phase cube centré en deux phases : cube à faces centrées de paramètre 7 \AA et phase ϵ du système CuSn. La seconde, beaucoup plus faible et sensiblement réversible a lieu à 440°C .

Des trempes effectuées à partir de températures comprises entre 380°C et 440°C ont donné un ferromagnétisme faible, dû probablement au fait que la transformation réversible n'était pas complète. Des trempes à partir de températures supérieures à 440°C donnent un état fortement ferromagnétique ($\mu = 3,94 \mu_B$ par at. de Mn), le maximum d'aimantation étant obtenu pour une température de trempe de 600°C . L'existence des deux transformations et de l'état intermédiaire permet d'expliquer l'influence de la vitesse de trempe sur les propriétés de l'état ferromagnétique observée par Carapella et Hultgren⁽³⁾. Afin d'obtenir à basse température l'état ferromagnétique pur, il convient en effet de traverser le plus rapidement possible le domaine de température correspondant à deux transformations et à l'état intermédiaire. L'étude de l'influence du traitement thermique sur les propriétés ferromagnétiques de cet alliage est en cours.

MAGNÉTISME. — *Concordance des mesures de rapports gyromagnétiques après correction d'une erreur systématique portant sur certaines expériences.* Note de MM. SHELDON BROWN, ANDRÉ J.-P. MEYER et G.-G. SCOTT, transmise par M. Gabriel Foëx.

Les résultats des expériences gyromagnétiques directes (effet Barnett ou effet Einstein-de Haas), sont assez divergents : suivant les auteurs les rapports gyromagnétiques⁽¹⁾ des éléments et alliages de la famille du fer se groupent soit près de $\rho = 1,00 \text{ m/e}$ (Chattock et Bates, Sucksmith et Bates, Coeterier, Meyer), soit autour de valeurs supérieures de quelques pourcent à ce nombre (Barnett, Ray-Chaudhuri, Kikoin et Gubar, Barnett et Kenny, Scott).

La précision accrue des expériences récentes permettait de penser qu'une erreur devait affecter l'un de ces groupes de résultats. Cette erreur a pu être mise en évidence au cours de la réalisation à Strasbourg d'un nouvel appareil de mesure.

La détermination habituelle de l'effet Einstein-de Haas nécessite la mesure de l'amplitude angulaire du système oscillant sous l'effet des impulsions gyromagnétiques. On mesure généralement cette amplitude par lecture sur une échelle de la déviation d'un faisceau lumineux réfléchi par un miroir porté par le système, la distance du miroir à l'échelle étant connue. Le miroir utilisé étant habituellement plan, on intercale dans le faisceau lumineux une lentille

⁽¹⁾ Le rapport gyromagnétique défini par le rapport du moment cinétique total au moment magnétique total est désigné par ρ . Il est égal à m/e pour un électron tournant et à 2 m/e pour un électron orbital.

convergente qui, dans certains dispositifs expérimentaux, est traversée deux fois par le faisceau. Dans ce cas la distance optique effective se réduit à la distance lentille-échelle. C'est cette distance réduite qu'il convient alors d'utiliser pour le calcul des amplitudes angulaires à définir.

Dans le tableau ci-dessous figurent les valeurs de ρ .e/m ainsi corrigées concernant les mesures antérieures de deux d'entre nous ⁽²⁾, ⁽³⁾, ainsi que les résultats correspondants de Barnett ⁽⁴⁾.

	Fe.	Co.	Ni.	Fe Co.	Fe ₃ Ni.	Fe Ni.	Per- malloy.	Super- malloy.
Barnett (effets Barnett et Einstein-de Haas).	$1,035 \pm 003$	$1,078 \pm 007$	$1,046 \pm 004$	$1,068^{(5)} \pm 013$	$1,017 \pm 001$	$1,051 \pm 004$	$1,050 \pm 004$	—
Meyer (effet Einstein-de Haas).....	$1,033 \pm 004$	—	$1,040 \pm 002$	$1,039 \pm 007$	$1,003 \pm 036$	$1,044 \pm 009$	—	—
Scott (effet Einstein-de Haas).....	$1,038 \pm 001$	$1,079 \pm 004$	$1,089 \pm 002$	—	—	—	—	$1,047 \pm 001$

On remarque que les résultats, maintenant en très bon accord entre eux, se groupent avec ceux de Barnett sauf pour le nickel et l'alliage FeCo. Notons que les nombres de Barnett concernent les moyennes des résultats obtenus par deux méthodes, aimantation par rotation (effet Barnett) et rotation par aimantation (effet Einstein-de Haas), dont les résultats sont en bon accord entre eux.

Cette correction, qui rapproche les résultats de différents auteurs, est par ailleurs trop faible pour porter atteinte aux conclusions énoncées antérieurement ⁽³⁾ au sujet du désaccord entre le rapport gyromagnétique ρ du Supermalloy mesuré directement et le nombre ρ déduit d'observations sur la résonance ferromagnétique en ondes centimétriques.

La correction mentionnée s'applique aux résultats de Chaudhuri et de Coeterier, les derniers prenant ainsi place dans le groupe des valeurs à $\rho > 1,00$ m/e. Par contre la correction ne s'applique ni aux expériences de Chattock et Bates, les lectures d'amplitude ayant été faites par lunette et échelle, ni aux expériences de Sucksmith et Bates ⁽⁶⁾ : leurs résultats restent groupés près de $\rho = 1,00$ m/e. Toutefois il nous apparaît maintenant hors de doute que les ferromagnétiques du groupe du fer sont en général caractérisés par des rapports gyromagnétiques effectivement supérieurs à m/e, les faibles valeurs du ρ de Fe₃Ni étant en accord avec les nombres déduits de mesures des moments à saturation ⁽⁷⁾. Des expériences actuellement en cours devront per-

⁽²⁾ A. J.-P. MEYER, *Ann. de Phys.*, 6, 1951, p. 171.

⁽³⁾ G.-G. SCOTT, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 697; *ibid.*, 89, 1953, p. 618.

⁽⁴⁾ *Phys. Rev.*, 66, 1944, p. 224.

⁽⁵⁾ S. J. BARNETT et H. S. KENNY, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 723.

⁽⁶⁾ Suivant communication privée des auteurs.

⁽⁷⁾ S. BROWN et A. J.-P. MEYER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1480.

mettre de reconnaître si φ peut se rapprocher de 1,00 m/e dans certaines conditions particulières.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur les formules générales de la théorie des milieux polarisés.* Note (*) de M. ÉMILE DURAND, présentée par M. Louis de Broglie.

On se propose de généraliser les équations que l'on trouve dans les traités classiques ⁽¹⁾ et on les déduit toutes de deux formules fondamentales par un enchaînement de définitions et d'identités.

Considérons un volume v polarisé, limité par une surface S , dans lequel n'existe ni charges ni courants. Ce milieu est caractérisé par une densité de polarisation électrique $\vec{P}(\xi, \eta, \zeta, t)$ et une densité de polarisation magnétique $\vec{M}(\xi, \eta, \zeta, t)$ ⁽²⁾. A partir de ces densités on définit les potentiels de polarisation électrique $\vec{\Pi}$ et magnétique $\vec{\Theta}$ par les expressions

$$(1) \quad \vec{\Pi} = \frac{1}{4\pi} \int_v [\vec{P}] \frac{dv}{r}, \quad \vec{\Theta} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_v [\vec{M}] \frac{dv}{r},$$

où les crochets désignent les fonctions prises au temps retardé $t - (r/c)$; r est la distance du point ξ, η, ζ au point x, y, z . En appliquant à ces équations l'opérateur dalembertien $\square = \varepsilon_0 \mu_0 \partial_t^2 - \Delta$, on obtient les relations

$$(2) \quad \square \vec{\Pi} = \vec{P} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1/2 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad \square \vec{\Theta} = \mu_0 \vec{M} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1/2 \\ 0 \end{Bmatrix}$$

On a 1, 1/2, 0 suivant que le point x, y, z est à l'intérieur du volume v , sur la surface S qui le limite, ou à l'intérieur de S .

A partir de (1) on définit les quatre potentiels et antipotentels $\vec{A}, V, \vec{A}^*, V^*$ par les relations

$$(3) \quad \begin{cases} \vec{A} = \mu_0 \partial_t \vec{\Pi} + \overrightarrow{\text{rot}} \vec{\Theta}, & \vec{A}^* = \varepsilon_0 \partial_t \vec{\Theta} - \overrightarrow{\text{rot}} \vec{\Pi}; \\ \varepsilon_0 V = -\text{div} \vec{\Pi}, & \mu_0 V^* = -\text{div} \vec{\Theta}. \end{cases}$$

En prenant la divergence de \vec{A}, \vec{A}^* et en appliquant l'opérateur ∂_t à V, V^* , on voit que l'on a les identités

$$(4) \quad \text{div} \vec{A} + \varepsilon_0 \mu_0 \partial_t V = 0, \quad \text{div} \vec{A}^* + \varepsilon_0 \mu_0 \partial_t V^* = 0.$$

(*) Séance du 21 juin 1954.

⁽¹⁾ Voir par exemple, J. A. STRATTON, *Electromagnetic theory*, p. 28 à 32.

⁽²⁾ Il s'agit du moment défini à partir des courants; on pourrait aussi introduire le moment \vec{M}^* défini à partir des masses magnétiques et tel que $\vec{M}^* = \mu_0 \vec{M}$.

Grâce à l'identité $\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{\text{rot}} = \overrightarrow{\text{grad}} \text{div} - \Delta$ et à (2) on obtient aussi facilement les relations

$$(5) \quad \begin{cases} \varepsilon_0 (\overrightarrow{\text{grad}} \vec{V} + \partial_t \vec{A}) - \overrightarrow{\text{rot}} \vec{A}^* = \vec{P} \\ \mu_0 (\overrightarrow{\text{grad}} \vec{V}^* + \partial_t \vec{A}^*) + \overrightarrow{\text{rot}} \vec{A} = \mu_0 \vec{M} \end{cases} \begin{pmatrix} 1 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

En prenant le dalembertien des équations (3) et en tenant compte de (2), on en déduit

$$(6) \quad \begin{cases} \square \vec{A} = \mu_0 (\partial_t \vec{P} + \overrightarrow{\text{rot}} \vec{M}) = \mu_0 \vec{i}', & \square V = -\frac{1}{\varepsilon_0} \text{div} \vec{P} = \frac{\rho'}{\varepsilon_0}, \\ \square \vec{A}^* = \varepsilon_0 \mu_0 \partial_t \vec{M} - \overrightarrow{\text{rot}} \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{i}^*, & \square V^* = -\text{div} \vec{M} = \frac{\rho^*}{\mu_0}, \end{cases}$$

ce qui définit les densités de charges et de courants électriques fictifs ρ' , \vec{i}' ainsi que les densités de charges et de courants magnétiques fictifs ρ^* , \vec{i}^* .

Les formules de définition des champs \vec{E} , \vec{H}^* et des inductions \vec{B} , \vec{D}^* en fonction des potentiels et antipotentels s'écrivent

$$(7) \quad \begin{cases} \vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V - \partial_t \vec{A}, & \vec{D}^* = -\overrightarrow{\text{rot}} \vec{A}^*, \\ \vec{B} = \overrightarrow{\text{rot}} \vec{A}, & \vec{H}^* = -\overrightarrow{\text{grad}} V^* - \partial_t \vec{A}^*. \end{cases}$$

Avec ces définitions les expressions (5) prennent la forme

$$(8) \quad \vec{E} = \varepsilon_0^{-1} \left(\vec{D}^* - \vec{P} \begin{pmatrix} 1 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \right), \quad \vec{B} = \mu_0 \left(\vec{H}^* + \vec{M} \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 1 \end{pmatrix} \right)$$

Ce sont les relations classiques entre les champs et les inductions.

Des définitions (7) il résulte aussi que l'on a identiquement

$$(9) \quad \begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} + \partial_t \vec{B} = 0, & \overrightarrow{\text{rot}} \vec{H}^* - \partial_t \vec{D}^* = 0, \\ \text{div} \vec{B} = 0, & \text{div} \vec{D}^* = 0. \end{cases}$$

Ce sont les équations de Maxwell. Si l'on ne conserve que les vecteurs \vec{E} , \vec{B} , ces équations prennent la forme

$$(10) \quad \begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} + \partial_t \vec{B} = 0, & \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B} - \varepsilon_0 \mu_0 \partial_t \vec{E} = \mu_0 \vec{i}', \\ \text{div} \vec{B} = 0, & \text{div} \vec{E} = \frac{\rho'}{\varepsilon_0}. \end{cases}$$

et si l'on ne conserve que les vecteurs \vec{D}^* , \vec{H}^* , elles s'écrivent

$$(11) \quad \begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{D}^* + \varepsilon_0 \mu_0 \partial_t \vec{H}^* = -\varepsilon_0 \vec{i}^*, & \overrightarrow{\text{rot}} \vec{H}^* - \partial_t \vec{D}^* = 0, \\ \text{div} \vec{H}^* = \frac{\rho^*}{\mu_0}, & \text{div} \vec{D}^* = 0. \end{cases}$$

Pour être complet il faut aussi donner l'expression de la densité de force qu'un champ donné par \vec{E} , \vec{B} ou par \vec{D}^* , \vec{H}^* , exerce sur ce milieu polarisé, soit

$$(12) \quad \vec{f} = \rho' \vec{E} + [\vec{i}' \times \vec{B}] \quad \text{ou} \quad \vec{f} = \rho^* \vec{H}^* - [\vec{i}^* \times \vec{D}^*],$$

OPTIQUE. — *Étude optique de couches monomoléculaires formées par un corps organique absorbant.* Note de MM. **PIERRE DUBOULOZ** et **RENAUD RINALDI**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons étudié des couches monomoléculaires d'hémine formées soit à la surface de l'eau soit sur support de verre ou de silice fondue.

Ce pigment nous a paru particulièrement intéressant car, d'une part, il forme à la surface de l'eau des couches monomoléculaires rigides ⁽¹⁾ — et orientées à cause du caractère polaire que lui confère sa structure — et, d'autre part, il est extrêmement absorbant surtout vers 4000 Å.

Dans une première série d'expériences nous avons mesuré, pour quatre longueurs d'onde, les variations di de l'incidence brewsterienne lorsque l'on passe de l'eau pure à l'eau recouverte d'une couche monomoléculaire d'hémine.

Le dispositif optique utilisé comprend essentiellement une source suivie de filtres et disposée au foyer-objet d'un système achromatique très ouvert donnant de la source une image sur la surface à étudier. Le rayon moyen incident fait avec la normale à cette surface un angle voisin de celui de l'incidence brewsterienne. Un pinceau réfléchi très étroit, délimité par une fente, est repéré à l'aide d'un cercle gradué dont le centre coïncide avec l'image et est reçu par un système rigide, nicol analyseur-cellule photoélectrique, mobile dans le plan du cercle gradué autour du centre de ce dernier.

Les mesures, de part et d'autre de l'incidence brewsterienne, des intensités I_1 et I_2 des rayons réfléchis polarisés respectivement dans le plan d'incidence et dans un plan perpendiculaire permettent de tracer les courbes $I_1/I_2 = f(i)$.

On détermine aisément le minimum de chaque courbe, d'allure parabolique, en traçant le diamètre lieu des milieux des cordes.

Avec une erreur estimée à $\pm 2'$, nous avons trouvé comme valeurs moyennes de di :

Pour 7500 Å.....	la valeur $di = 12'$
» 5461 Å.....	» 14'
» 4358 Å.....	» 30'
» 3650 Å.....	» 35'

Ces valeurs moyennes obtenues pour le décalage dû aux couches monomoléculaires sont fonctions de λ et leur constance, pour une longueur d'onde

(1) A. E. ALEXANDER, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1813.

déterminée, semble montrer que, dans nos conditions expérimentales, l'orientation des molécules à la surface de l'eau est toujours la même.

Dans le cas des couches sur silice nous avons opéré avec les radiations $\lambda = 5\,461$ et $3\,650$ Å. Ici encore d_i varie avec λ , mais le phénomène nous est apparu plus complexe surtout du fait qu'il nous a été impossible de former des couches identiques donnant toujours la même déviation et cela malgré que l'on ait fait varier différents facteurs susceptibles d'influencer cette formation.

Toutefois, les valeurs obtenues pour d_i semblent se grouper et c'est ainsi que pour $\lambda = 3\,650$ Å, on obtient les valeurs moyennes suivantes : $19'$, $24'$ et $32'$.

Pour interpréter ces faits, il semble légitime de penser que les molécules d'hémine en se déposant sur la silice ne se disposent pas toujours de la même façon puisqu'ici les groupements hydrophiles deviennent sans action. Cette hypothèse paraît d'ailleurs confirmée par le fait que les rapports entre les nombres mesurant les déplacements sont comparables à ceux des dimensions de la molécule, cette dernière étant assimilée à un parallélépipède rectangle.

L'étude d'une série de couches monomoléculaires superposées sur une lame de verre a été faite en mesurant la densité optique de la lame après formation de chacune des couches.

Pour $\lambda = 3\,650$ Å, les variations successives des valeurs en millièmes de la densité optique peuvent se classer en deux groupes dont les moyennes sont : $9,6$ et 14 ; le rapport de ces moyennes est encore voisin de deux des rapports des dimensions de la molécule.

Enfin une lame de verre sur laquelle avaient été déposées douze couches nous a permis de tracer la courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour l'hémine solide et de retrouver le sommet voisin de $4\,000$ Å, caractéristique du noyau tétrapyrrolique, déjà mis en évidence dans le cas des solutions.

SPECTROSCOPIE. — *Théorie statistique de l'effet de la pression sur les raies spectrales*. II. Note (*) de M. **RENÉ BERGEON**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'auteur présente dans cette Note les résultats des calculs annoncés précédemment ⁽¹⁾ et destinés à tenir compte du rôle que jouent les forces répulsives dans le déplacement et l'élargissement des raies atomiques sous l'effet de la pression, et à interpréter des résultats récents (S. Robin et J. Robin).

Le modèle statistique déjà utilisé par H. Margenau ⁽²⁾ nous a semblé particulièrement adapté au cas des pressions élevées. Les hypothèses sont les

(*) Séance du 14 juin 1954.

⁽¹⁾ R. BERGEON, S. ROBIN et B. VODAR, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 360.

⁽²⁾ *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 755-765; H. MARGENAU et W. W. WATSON, *Rev. Mod. Phys.*, 8, 1936, p. 22-53.

suivantes : répartition uniforme des molécules perturbatrices M_j du gaz compresseur autour de l'atome A optiquement actif; adiabaticité des perturbations; additivité des forces répulsives. Ainsi la perturbation de fréquence due aux

N molécules M_j est $\nu - \nu_0 = \sum_{j=1}^N \varepsilon(r_j)$, ν_0 étant la fréquence de la raie non perturbée.

La perturbation $\varepsilon(r)$ provenant de chaque interaction AM_j a été prise sous la forme ⁽¹⁾ $\varepsilon(r) = \beta r^{-12} - \alpha r^{-6}$.

Comme l'a signalé H. Margenau ⁽³⁾, la probabilité d'absorption (ou d'émission) de la fréquence $\nu - \nu_0$ se calcule en considérant l'effet statistique des N perturbations $\varepsilon(r_j)$ comme un processus de Markoff. Selon l'analyse de Markoff ⁽⁴⁾, cette probabilité s'exprime par

$$(1) \quad I_N(\nu) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\nu\rho} A_N(\rho) d\rho;$$

$A_N(\rho)$ transformée de Fourier de la probabilité cherchée, est liée directement aux données physiques par

$$A_N(\rho) = \left[\frac{1}{V} \int_0^{\infty} e^{i\rho\varepsilon(r)} 4\pi r^2 dr \right]^N.$$

Si N et le volume total V tendent vers l'infini (n étant la densité moléculaire), on obtient

$$(2) \quad A(\rho) = \exp[-4\pi n V'(\rho)]; \quad V'(\rho) = \int_0^{\infty} \{1 - \exp[i\rho\varepsilon(r)]\} r^2 dr.$$

L'élimination des constantes α et β figurant dans $\varepsilon(r)$ se fait en exprimant les grandeurs physiques à l'aide d'unités appropriées [nous renvoyons à la référence ⁽⁴⁾ pour les notations réduites utilisées par la suite]. La fonction $V'(\rho)$ est représentée ainsi par

$$A'(z) + iB'(z) = -e^{-\frac{i\pi}{8}} \Gamma\left(-\frac{1}{4}\right) F\left(-\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, -\frac{iz}{4}\right) z^{\frac{1}{4}} - e^{-\frac{3i\pi}{8}} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) F\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{2}, -\frac{iz}{4}\right) z^{\frac{3}{4}},$$

où $F(a, b, u)$ désigne comme d'habitude la fonction hypergéométrique confluyente. Cette expression correspond au cas où $\alpha\beta > 0$, réalisé le plus souvent dans les résultats expérimentaux.

⁽³⁾ *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 156-158.

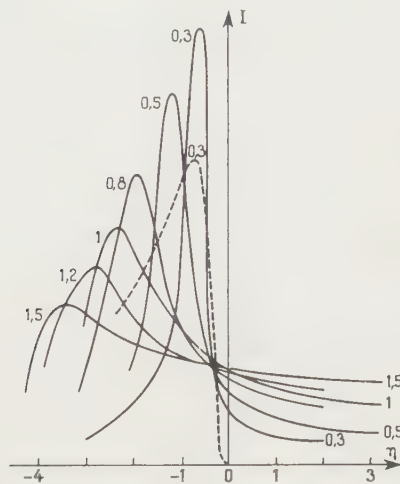
⁽⁴⁾ A. A. MARKOFF, *Wahrscheinlichkeitsrechnung*, Leipzig, 1912; S. CHANDRASEKHAR, *Rev. Mod. Phys.*, **15**, 1943, p. 1-89.

Le calcul de la distribution $I(\nu)$ se ramène à celui de l'intégrale

$$(3) \quad I(\eta) = \int_0^{\infty} e^{-\delta A'} \cos(\delta B' + \eta x^2) x dx \quad (z = x^2)$$

à un facteur constant près.

Nous avons calculé les fonctions A' et B' par sommation d'une série pour $x \leq 4$, ce qui s'est avéré suffisant pour assurer la convergence de l'intégrale (3). L'évaluation de celle-ci a nécessité l'emploi d'une calculatrice électronique commandée par cartes perforées (IBM 604). La formule de Simpson a été utilisée et, en faisant varier x de 0,02 en 0,02, l'intégrale I était connue à mieux de trois chiffres exacts.



Profils théoriques des raies perturbées. — Les densités réduites δ sont indiquées au sommet de chaque courbe. La courbe en pointillés est un profil de Margenau.

Les résultats sont représentés sur le graphique, où est porté pour comparaison un profil calculé en l'absence du terme répulsif $r^{-1/2}$ [H. Margenau ⁽²⁾]. A la densité réduite $\delta = 0,3$, ce terme a déjà profondément altéré la largeur et la dissymétrie de la raie. Cette dissymétrie est déjà en voie de changer de sens et aux densités plus élevées, on observe qu'elle est très accusée vers le « rouge ». Pour $\delta = 1,5$, le pied violet s'est élevé presque jusqu'à la demi-hauteur, tout en gardant une pente très faible. Cette allure assez particulière du profil théorique rend alors difficile l'évaluation précise de la « demi-largeur ». La loi d'élargissement en fonction de la densité est bien plus lente que la loi trouvée par Margenau $\Delta r_{1,2} = 23,25 \delta^2$. Ce fait est lié au changement de dissymétrie signalé plus haut. La loi de déplacement s'écarte aussi très vite de la loi $\Delta r_1 = -(8\pi/3)\delta^2$ obtenue sans l'effet des forces répulsives. Malheureusement de nouveaux calculs sont nécessaires pour atteindre la partie intéressante de la courbe $r_{\text{max}} = f(\delta)$

où la raie déplacée revient vers sa position primitive (c'est-à-dire vers le violet). La partie déjà connue ($\delta \leq 1,5$) a cependant pu fournir d'intéressantes comparaisons théorie-expérience qui seront publiées incessamment.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Effet Raman et symétrie de l'ion ClO_4^- dans les cristaux de perchlorates de magnésium, de zinc et de cadmium.* Note de M^{lle} ANNETTE WEIL et M. JEAN-PAUL MATHIEU, présentée par M. Jean Cabannes.

L'action perturbatrice du cation sur les oscillations fondamentales de l'ion ClO_4^- croît avec son rayon.

L'étude aux rayons X de la structure des cristaux de perchlorates a conduit West ⁽¹⁾ à attribuer au sel de magnésium le groupe $\text{C}_{2v}^7 - Pnm$, au sel de zinc, le système hexagonal sans préciser de groupe, au sel de cadmium, le groupe $\text{C}_{3v}^1 - P3m1$. Le sel de magnésium est d'ailleurs faiblement biaxe et pseudo-hexagonal.

La méthode de Bergmann nous a permis de reconnaître la forte piézo-électricité des sels de Mg et Zn lorsqu'on les comprime suivant l'axe principal; mais nous n'avons pu mettre la piézoélectricité en évidence sur le sel de cadmium. On ne pouvait donc hésiter qu'entre les groupes C_{6v} ou C_6 pour les cristaux de perchlorate de zinc. Des diagrammes de Laue, que nous devons à M. H. Curien, ont montré que la symétrie est C_{6v} .

Les spectres de diffusion des trois composés ont été étudiés sur des monocristaux, de façon à pouvoir en déduire le type de symétrie des raies. Compte tenu de la symétrie propre des ions dans le cristal et de leur nombre Z dans la maille, chacune des quatre oscillations fondamentales d'un ion ClO_4^- en forme de tétraèdre régulier donne, en théorie, par cessation de dégénérescence et couplage, le nombre suivant des oscillations actives en diffusion de chacun des types de symétrie (désigné par la notation de Placzek).

$(\text{ClO}_4)_2\text{Mg}, 6\text{H}_2\text{O}, Z = 2$. Symétrie propre de $\text{ClO}_4^-: \text{C}_s$.

ν_1 (simple) $\rightarrow 1\text{A}_1 + 1\text{B}_2$; ν_2 (double) $\rightarrow 1\text{A}_1 + 1\text{A}_2 + 1\text{B}_1 + 1\text{B}_2$;

ν_3 et ν_4 (triples) $\rightarrow 2\text{A}_1 + 1\text{A}_2 + 1\text{B}_1 + 2\text{B}_2$.

$(\text{ClO}_4)_2\text{Zn}, 6\text{H}_2\text{O}, Z = 2$. Symétrie propre de $\text{ClO}_4^-: \text{C}_3$ (ou C_{3v}).

$\nu_1 \rightarrow 1\text{A}$ (ou 1A_1); $\nu_2 \rightarrow 1\text{E}^+ + 1\text{E}^-$; ν_3 et $\nu_4 \rightarrow 1\text{A}$ (ou 1A_1) + $1\text{E}^+ + 1\text{E}^-$.

$(\text{ClO}_4)_2\text{Cd}, 6\text{H}_2\text{O}, Z = 1$. Symétrie propre de $\text{ClO}_4^-: \text{C}_{3v}$.

$\nu_1 \rightarrow 1\text{A}$; $\nu_2 \rightarrow 1\text{E}$; ν_3 et $\nu_4 \rightarrow 1\text{A} + 1\text{E}$.

Le tableau suivant donne, pour les raies observées, le nombre d'ondes $\Delta\nu$ en cm^{-1} , l'intensité relative I des composantes du tenseur de polarisabilité dérivé correspondant et le type de symétrie des raies.

⁽¹⁾ *Zeits. für Kristallographie*, 88, 1934, p. 198.

(ClO ₄) ₂ Mg, 6H ₂ O.			(ClO ₄) ₂ Zn, 6H ₂ O.			(ClO ₄) ₂ Cd, 6H ₂ O.		
$\Delta\nu$.	I.		$\Delta\nu$.	I.	Type.	$\Delta\nu$.	I.	Type.
$\nu_2 \dots$	464 ± 2	$\varepsilon_{XY}^2 < \varepsilon_{ZX}^2$	465 ± 1	$\varepsilon_{XY}^2 < \varepsilon_{ZX}^2$	E ⁺ + E ⁻	463 ± 1	$\varepsilon_{XY}^2 < \varepsilon_{ZX}^2$	E
$\nu_3 \dots$	624	$\varepsilon_{ZZ}^2 \gg \varepsilon_{XX}^2$ et ε_{YY}^2	625 ± 1	$\varepsilon_{ZZ}^2 \gg \varepsilon_{XX}^2$ et ε_{YY}^2	A	623	$\varepsilon_{ZZ}^2 \gg \varepsilon_{XX}^2$ et ε_{YY}^2	A
	636 ± 2	$\varepsilon_{XY}^2 > \varepsilon_{ZX}^2$	634 ± 3	$\varepsilon_{XY}^2 > \varepsilon_{ZX}^2$	E ⁺ + E ⁻	631 ± 1	$\varepsilon_{XY}^2 > \varepsilon_{ZX}^2$	E
$\nu_1 \dots$	938 ± 3	—	935 ± 2	—	A	936 ± 1	—	A
$\nu_3 \dots$	1078 ± 3	—	1073 ± 4	—	E ⁻	—	—	—
	1090	$\varepsilon_{ZZ}^2 \gg \varepsilon_{XX}^2$ et ε_{YY}^2	1086	$\varepsilon_{ZZ}^2 \gg \varepsilon_{XX}^2$ et ε_{YY}^2	A	1070 env.	—	A
	1117 ± 1	—	1115 ± 1	—	E ⁺	1116 env.	—	E
	1131 ± 3	—	1131 ± 5	—	?	—	—	—

Ces résultats donnent lieu aux conclusions suivantes :

1° Les spectres des sels de magnésium et de zinc ne révèlent pas de différences de symétrie entre les cristaux : en ce qui concerne la diffusion de la lumière visible, tout se passe comme si les deux cristaux étaient hexagonaux. Par contre, la symétrie ternaire du sel de cadmium semble se manifester par le moindre nombre des raies du groupe ν_3 .

2° Ce qui précède est rendu cependant incertain, parce que les raies du groupe ν_3 ont une largeur considérable, qui peut rendre imperceptibles des séparations de fréquence. Cette largeur, qui distingue les spectres étudiés de celui du perchlorate de lithium, ClO₄Li, 3H₂O, dont les raies sont fines (²), est en relation avec la double charge des cations Mg⁺⁺, Zn⁺⁺ et Cd⁺⁺. Elle croît avec le rayon r du cation : elle est de l'ordre de 20 cm⁻¹ pour Mg ($r = 0,65$ Å), de 25 cm⁻¹ pour Zn ($r = 0,74$ Å) et de 50 cm⁻¹ pour Cd ($r = 0,97$ Å) donnant alors l'aspect de bandes floues. Le même effet s'observe sur les bandes de diffusion des molécules d'eau, que nous n'examinerons pas ici.

3° Les raies dérivées de la fréquence totalement symétrique ν_1 présentent des anomalies de polarisation ; tout se passe comme si le tenseur de polarisabilité dérivé contenait des coefficients transversaux.

4° Les raies observées à 1131 cm⁻¹, qui viennent en surnombre dans le spectre dérivé de ν_3 pour les sels de Mg et de Zn et que leur polarisation ne permet de classer dans aucun type de symétrie, ont dans le spectre du sel de lithium une analogue, dont la fréquence varie entre 1122 et 1150 cm⁻¹ selon le cas d'observation. Les raies 1131 cm⁻¹ ne montrent que des variations de fréquence faibles ou nulles, masquées, en tout cas, par leur largeur propre. Mais leur existence donne un nouvel exemple des anomalies observées dans le spectre de diffusion des cristaux piézoélectriques.

(²) J.-P. MATHIEU et L. COUTURE, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 271.

OPTIQUE ATMOSPHERIQUE. — *Mesures de la dispersion du degré de polarisation au zénith entre 4 000 et 8 500 Å.* Note de M. **RENÉ DUMONT**, présentée par M. Jean Cabannes.

Mesures effectuées sur des spectres cannelés avec un procédé spécial d'étalonnage photométrique. La proportion de lumière polarisée varie en fonction de la longueur d'onde d'une manière très différente suivant la hauteur du Soleil. L'interprétation doit faire intervenir la diffusion multiple, la diffusion par le sol ainsi que l'absorption par la brume.

La théorie de Rayleigh-Cabannes prévoit pour une diffusion moléculaire simple un degré de polarisation indépendant de la longueur d'onde. Dans le cas de l'atmosphère on a signalé au contraire une dispersion nette, bien qu'assez faible. L'allure de cette variation semble dépendre beaucoup de l'état de pureté du ciel, plus ou moins voisin de la diffusion moléculaire, ainsi que de la nature du sol.

J'ai repris pour de nouvelles mesures une méthode employée par Dufay et Grouiller⁽¹⁾ sur la couronne solaire, et j'ai réalisé un spectrographe à monture azimutale contenant une lame de quartz de 3 mm d'épaisseur (taillée parallèlement à l'axe) entre l'objectif de collimateur et le prisme, et un analyseur biréfringent (prisme de spath achromatisé) derrière le prisme. Si l'on oriente la fente suivant la direction d'intensité minima i d'un faisceau de lumière blanche ayant un degré de polarisation $P = (I - i)/(I + i) = f(\lambda)$, les vibrations qui émergent de la lame de quartz, dont les lignes neutres sont à 45° de la fente, ont pour intensités

$$i \cos^2 \frac{\varphi}{2} + I \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad \text{parallèlement à la fente}$$

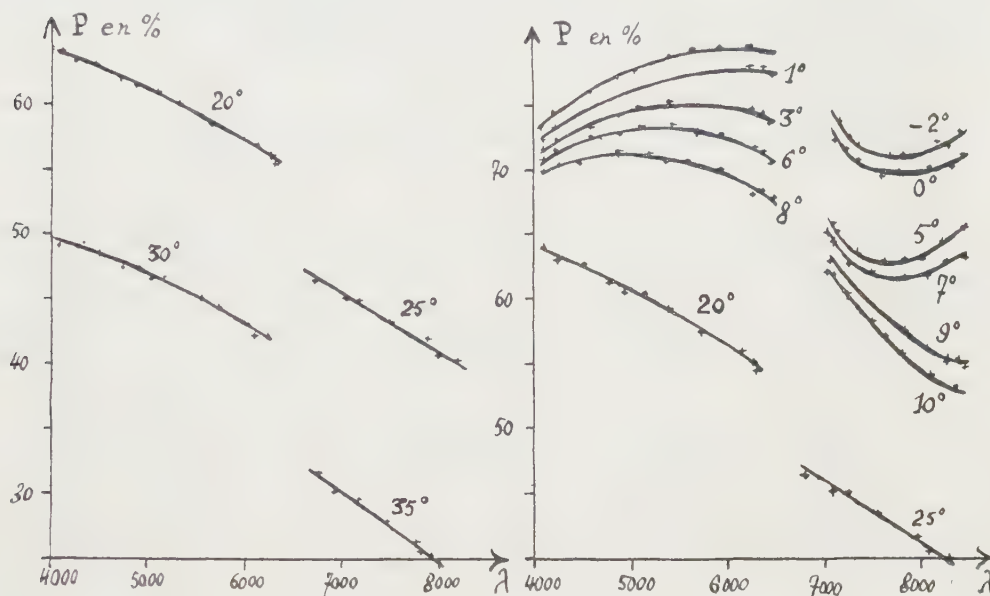
$$i \sin^2 \frac{\varphi}{2} + I \cos^2 \frac{\varphi}{2} \quad \text{perpendiculairement à la fente,}$$

φ désignant la différence de phase $(2\pi e/\lambda)(n_{\text{lent}} - n_{\text{rapide}})$ entre les deux vibrations qui ont traversé l'épaisseur e de quartz, suivant les lignes neutres lente et rapide. L'analyseur n'admettant dans son image extraordinaire (la seule enregistrée) que les vibrations parallèles à la fente, le spectre est barré de cannelures dont les intensités maxima et minima sont dans le même rapport que I et i , sans que la polarisation instrumentale due au prisme puisse modifier ce rapport. On a 40 cannelures entre 4 000 et 8 500 Å pour un spectre de 33 mm de longueur.

J'ai utilisé des plaques Kodak 103 aF de 4 000 à 6 500 et IN de 6 500 à 8 500 Å. L'étalonnage photométrique, très précis, devait tenir le plus grand compte de la dispersion du γ des plaques. J'ai employé une méthode dérivant

⁽¹⁾ *Publications de l'Observatoire de Lyon*, 2, 1936, p. 129.

de celle de Soleillet et Martelly ⁽²⁾ mais en laissant à demeure dans le collimateur pendant les poses zénithales le dispositif à couteau et diaphragme-exponentiel imaginé par ces auteurs, de sorte que chaque cannelure est dégradée et contient son propre étalonnage interne, tous deux se rapportant rigoureusement à la même longueur d'onde.



Les seules mesures effectuées jusqu'ici l'ont été à l'Observatoire de Haute-Provence en septembre 1953 par ciel très légèrement brumeux et ne correspondant pas exactement à la diffusion moléculaire théorique. Pour des hauteurs solaires d'au moins une vingtaine de degrés la polarisation était régulièrement décroissante depuis le violet jusqu'au proche infrarouge; au voisinage du coucher du Soleil l'allure était plus complexe, avec une variation totale faible ou nulle de la proportion de la lumière polarisée, mais un maximum aux environs de 6 000 Å et un minimum aux environs de 8 000 Å. Voici par exemple les courbes obtenues le 13 septembre 1953 pour différentes hauteurs du Soleil :

L'origine des variations de P en fonction de λ est certainement complexe. La lumière ayant subi au moins deux diffusions est en moyenne fortement dépolarisée; la distribution spectrale de son intensité est difficile à prévoir : Les diffusions multiples favorisent en principe les courtes longueurs d'onde, mais l'accroissement du chemin optique affaiblit d'autre part les radiations violettes. Lorsque le Soleil est au-dessus de l'horizon, la diffusion par le sol intervient aussi pour abaisser le degré de polarisation d'une manière qui

(2) Exposée par D. BARBIER dans *Annales d'Astrophysique*, 7, 1944, p. 84.

dépend de la longueur d'onde. Enfin la diffusion par la brume en fonction de λ ⁽³⁾ n'est sans doute pas négligeable dans l'interprétation de la variation observée pour de faibles hauteurs du Soleil ⁽⁴⁾.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Interprétation de la variation anormale de la photoconductibilité du sulfure de cadmium en fonction de l'éclairement.* Note de M. GÉRARD WLÉRIK, présentée par M. André Danjon.

On peut rendre compte des relations éclairement-conductibilité non linéaires que l'on observe avec CdS en considérant un mécanisme de recombinaison des électrons qui fait intervenir des transitions thermiques.

Les couches minces de CdS activé avec Cu ont, en présence de lumière, une grande conductibilité électrique σ . J'ai mesuré, avec F. Prégermain ⁽¹⁾, la variation de σ en fonction de l'éclairement E et observé que, pour certaines couches, la variation relative de σ est, dans un intervalle étendu, plus grande que celle de E ($d\sigma/\sigma > dE/E$). Des observations semblables ont été faites par W. Veith ⁽²⁾ et R. W. Smith ⁽³⁾ avec CdS et par H. Kallmann et B. Kramer ⁽⁴⁾ avec ZnS. A. Rose ⁽⁵⁾ a suggéré une explication : il considère le schéma énergétique habituel d'un semi-conducteur et admet l'existence dans la partie centrale de la bande interdite de deux groupes de niveaux discrets; il montre qu'en présence de lumière la répartition des électrons entre ces niveaux est, sous certaines conditions, très différente de la répartition à l'équilibre thermique : cette modification conduirait à la loi (E, σ) observée.

J'ai vérifié que ces conditions ne sont pas suffisantes. J'ai pu, par contre, expliquer les variations observées à l'aide d'une hypothèse supplémentaire simple, utilisée d'ailleurs par M. Schön ⁽⁶⁾ et H. A. Klasens ⁽⁷⁾ pour interpréter certaines propriétés luminescentes de ZnS : j'admets que les niveaux inférieurs sont suffisamment près de la bande fondamentale pour que ceux d'entre eux

⁽³⁾ Voir les articles de STRATTON et HOUGHTON dans *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 152 et 159; il est curieux de constater que, pour une brume formée de gouttelettes d'environ 1μ de rayon, ces auteurs ont prévu et observé un facteur de transmission variant en fonction de λ avec un maximum et un minimum tout à fait comparables à ceux que nous observons sur le degré de polarisation.

⁽⁴⁾ La possibilité d'un maximum de polarisation vers 6 000 Å pour une faible dépression solaire apparaît aussi dans les mesures de Robley. (*Ann. Géophys.*, 6, 1950, p. 191).

⁽¹⁾ *J. Phys. Rad.*, 15, 1954 (à paraître).

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 947.

⁽³⁾ *R. C. A. Review*, 12, 1951, p. 350-361.

⁽⁴⁾ *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 91-107.

⁽⁵⁾ *R. C. A. Engineering Memorandum P. E. M.*, 303.

⁽⁶⁾ *Z. Physik*, 119, 1942, p. 463.

⁽⁷⁾ *Nature*, n° 4009, 1946, p. 306-307.

qui sont vides aient une probabilité non négligeable de recevoir un électron par excitation thermique. De plus, j'assimile ces niveaux à des centres de type donneur, responsables de la photoconductibilité de CdS au delà de 5100 Å. J'assimile enfin les niveaux supérieurs à des trappes.

Notations. — Soient

N_d , nombre total de donneurs par centimètre cube;

N_a , nombre de donneurs par centimètre cube, ionisés à l'obscurité par suite de la présence de niveaux plus profonds de type accepteur. Je suppose $N_a \ll N_d$.

N_t , nombre de trappes supérieures par centimètre cube. Je suppose $N_t \ll N_d$;

n et n_t , nombres par centimètre cube d'électrons libres et d'électrons trappés.

p , nombres de trous libres;

a , probabilité par centimètre cube et par seconde, pour qu'un donneur ionisé reçoive un électron de la bande fondamentale par excitation thermique;

b et c , probabilités respectives de capture par seconde d'un électron libre par une trappe vide et par un donneur ionisé;

e et g , probabilités respectives de capture par seconde d'un trou libre par une trappe occupée et par un donneur;

f , nombre d'excitations optiques par centimètre cube et par seconde.

Calcul du nombre de porteurs libres par centimètre cube. — Je fais les hypothèses généralement admises : *a.* la recombinaison directe électron-trou est négligeable ⁽⁵⁾; *b.* les trappes supérieures sont suffisamment profondes pour que l'excitation thermique des électrons trappés soit négligeable ⁽⁸⁾. Je me limite aux valeurs de f telles que : $n, p \ll N_a, N_t$. En régime permanent, les trois variables n, n_t et p sont déterminées par un système S de trois équations algébriques. J'écris ici S dans le cas où la lumière ionise seulement les centres donneurs ($\lambda > 5100 \text{ Å}$).

$$S. \begin{cases} (1) & f - cn(N_a + n_t) - bn(N_t - n_t) = 0, \\ (2) & -en_t p + bn(N_t - n_t) = 0, \\ (3) & -en_t p + a(N_a + nt) - gN_t d = 0. \end{cases}$$

Pour CdS éclairé σ est proportionnel à la densité n des électrons libres ⁽⁸⁾. La résolution de S conduit pour n à une équation du troisième degré. L'étude de celle-ci montre qu'on peut diviser les valeurs de f en trois domaines notés I, II et III dans l'ordre des flux croissants. Dans les domaines I et III la variation de n est pratiquement linéaire

$$(4) \quad \text{I. } n \simeq \frac{f}{cN_a + bN_t};$$

$$(5) \quad \text{III. } n \simeq \frac{f}{c(N_a + N_t)}.$$

Dans le domaine II, la variation n'est plus linéaire et le calcul de n nécessite

⁽⁸⁾ R. FRERICHs, *Phys. Rev.*, **76**, 1949, p. 1869-1875.

la solution rigoureuse de l'équation. Il est important d'avoir l'ordre de grandeur de f dans II. On montre que les valeurs suivantes de f en font partie

$$(6) \quad f_1 = \frac{e(N_a + N_t)(cN_a + bN_t)}{g(b - c)N_d + e(2cN_a + cN_t + bN_t)} a,$$

$$(7) \quad f_2 = \frac{cN_a + 2bN_t + bN_a}{b} a.$$

Conséquences. — Les formules (4) à (7) montrent que, si $c \ll b$ et $cN_a \ll bN_t$, la conductibilité dans le domaine II augmente beaucoup plus rapidement que f et que ce domaine correspond à des flux d'autant plus grands que a est plus grand. On voit donc que la non linéarité suppose d'une part que les niveaux supérieurs soient nombreux et à section de capture relativement forte, d'autre part que les transitions thermiques « bande fondamentale \rightarrow donneurs » soient fréquentes. Ce modèle permet ainsi d'expliquer les variations observées dans le domaine des flux usuels (10^{-8} – 10^{-4} W/cm²)⁽¹⁾. Il explique également la modification avec la température de la loi (σ , E)⁽²⁾.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Contribution à l'étude du schéma de désintégration de ^{153}Sm .* Note (*) de M^{me} **NADINE MARTY**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Intensité relative des spectres β_2 et β_3 d'énergies maxima 690 et 620 keV : 45 % et 55 %. Intensité du rayonnement γ de 545 keV par rapport à celui de 103 keV : $7\%_{00} < I_{\gamma 545}/I_{\gamma 103} < 1\%$. On confirme l'existence d'une transition directe de 172 keV telle que $I_{\gamma 172}/I_{\gamma 103} < 2\%$. On met en évidence un rayonnement γ converti de 84 keV correspondant au γ émis lors de l'excitation coulombienne de ^{153}Eu .

L'étude du schéma de la désintégration $^{153}\text{Sm} \xrightarrow{\beta^-} ^{153}\text{Eu}$ a donné lieu à un grand nombre de travaux ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾ mettant en évidence un spectre β d'énergie maxima 800 keV, des rayonnements γ de 103 et 69 keV sans doute mélanges $E_2 + M_1$, ainsi qu'un rayonnement γ faible de 540 keV; les résultats les mieux établis conduisent au schéma (*fig. 1*) où on ne peut encore placer le photon énergétique. Un rayonnement direct de 172 keV a été signalé ⁽²⁾.

Nous avons repris l'étude de ^{153}Sm à l'aide d'un spectromètre à scintillations, d'un spectromètre β type Slätis-Siegbahn, et aussi à l'aide de coïncidences entre spectromètre β et spectromètre à scintillations ⁽⁵⁾.

L'oxyde de samarium, irradié en neutrons lents à la pile de Châtillon était

(*) Séance du 14 juin 1954.

⁽¹⁾ J. M. HOLLANDER, I. PERLMAN et G. T. SEABORG, *Rev. Mod. Phys.*, **27**, 1953, p. 564.

⁽²⁾ R. L. GRAHAM et J. WALKER, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **29**, n° 1, 1954 p. 57.

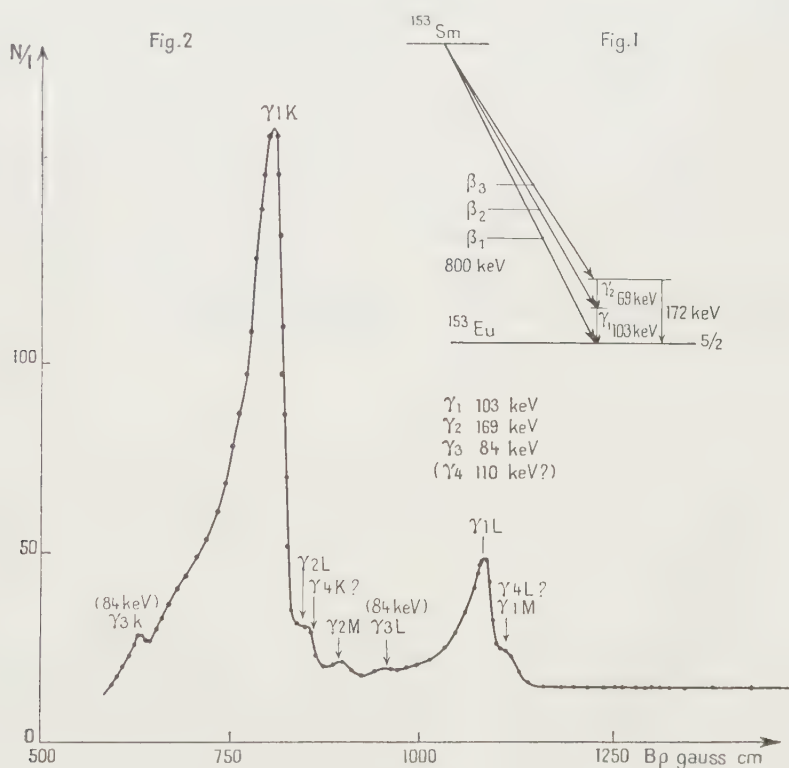
⁽³⁾ M. R. LEE et R. KATZ, *Phys. Rev.*, **93**, 1954, p. 155.

⁽⁴⁾ F. K. MACGOWAN, *Phys. Rev.*, **93**, 1954, p. 163.

⁽⁵⁾ N. MARTY, Communication à la Société de Physique, 14 mai 1954.

incorporé à du LC 600 qui servait à faire, par dépôt sur l'eau, des films minces dans lesquels on découpait la source à la dimension voulue (2, 3 ou 5 mm de diamètre). Les sources ainsi obtenues étaient extrêmement homogènes.

En étudiant le spectre β en coïncidence avec le rayonnement γ de 103 keV, on a confirmé le schéma (fig. 1) et obtenu les intensités relatives des spectres 2 et 3; celles-ci ont été trouvées égales respectivement à 67 % et 33 % avec un pouvoir de résolution du spectromètre β de 5 % et en amenant le pouvoir de résolution à 2 à 3 %, on a trouvé $I_{\beta_2} = 45$ %, $I_{\beta_3} = 55$ % ce qui, en tenant compte de l'intensité relative du spectre β_1 , conduit pour les trois spectres à des valeurs de $\log ft$ de 7,3 à 6,5 correspondant à des transitions une fois interdites $\Delta I = 0, 1$, oui.



Rayonnement γ énergétique. — Au spectromètre à scintillations, nous avons bien vu le rayonnement γ de 545 ± 5 keV, et vérifié que sa période était la même que celle des autres rayons γ . Le rapport des intensités des raies γ de 545 et 103 keV, compte tenu de l'efficacité relative du crystal scintillateur pour ces deux énergies, est tel que $7\% < I_{\gamma 545}/I_{\gamma 103} < 1\%$. Par contre, nous n'avons pu, au spectromètre β , avec un pouvoir de résolution de 2 % et une précision de 1 % sur chaque point mesuré, mettre en évidence la raie de

conversion K correspondant au γ de 545 keV qui avait été signalée par Katz et Lee (³).

Rayonnement direct de 172 keV. — Des mesures comparatives au spectromètre à scintillations faites avec plusieurs distances source-crystal scintillateur (5,15 et 25 mm) sans absorbant et avec 3 mm d'absorbant de Cd ont permis de confirmer l'existence de la transition γ directe de 172 keV; son intensité peut être évaluée comme inférieure à 2 % de la transition γ de 103 keV. Nous avons cherché au spectromètre β les raies de conversion correspondantes et nous n'avons pu mettre en évidence des raies de conversion dans la couche K ayant une intensité supérieure à 3 % de la raie de conversion L du photon de 103 keV (*fig. 2*).

Rayonnement γ de 84 keV. — L'excitation coulombienne de ^{153}Eu a montré l'existence de deux niveaux d'excitation situés à 84 et 194 keV (⁶): jusqu'à présent, aucun des rayonnements γ correspondants n'avait été signalé dans l'étude de la désintégration de ^{153}Sm . La figure 2 représente la partie de basse énergie du spectre β et des raies de conversion provenant de la désintégration de ^{153}Sm . Nous appelons $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, les photons de 102,7, 69 et 84 keV, les indices K, L, M correspondent aux couches dans lesquelles les photons sont convertis; nous avons aussi indiqué la position qu'auraient les raies de conversion K et L d'un photon γ de 110 keV: elles se superposeraient à la raie de conversion L de γ_2 et à la raie de conversion M de γ_1 . On peut évaluer les intensités relatives des raies de conversion K et L des photons de 84 et 103 keV $I_{K84}/I_{K103} \sim 1\%$ $I_{L84}/I_{L103} \sim 4\%$.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le rayonnement continu γ associé à la capture K de ^{74}Ge .* Note (*) de M. MICHEL LANGEVIN, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude au spectromètre à scintillations du spectre continu γ associé à la capture K de ^{74}Ge (11 jours) donne une énergie de 237 ± 5 keV pour cette transition. L'évolution de ce spectre, en fonction du temps ainsi que l'étude de la décroissance de l'activité du rayonnement X caractéristique du Germanium émis par la source, mettent en évidence la présence d'une deuxième capture K pure d'énergie de désintégration 170 ± 10 keV.

La source étudiée de ^{74}Ge a été obtenue par irradiation en neutrons lents de germanium particulièrement pur dans le canal à fort flux de neutrons de la pile de Châtilhon. Après le temps nécessaire à la décroissance de ^{74}Ge (12 h) une purification chimique par voie gazeuse a été effectuée par M. Lederer; la

(⁶) A. BOHR, Communication privée.

(*) Séance du 21 juin 1954.

source a été finalement déposée sous la forme d'acide metagermanique sur un support de plexiglass évidé.

Le rayonnement électromagnétique émis par cette source a été étudié en géométrie proche au moyen d'un spectromètre à scintillations⁽¹⁾ muni d'un cristal de NaI(Tl) de 2,5 cm de diamètre sur 2,5 cm d'épaisseur avec interposition d'une épaisseur suffisante d'aluminium pour l'absorption totale du rayonnement K caractéristique du germanium.

Dans ces conditions, on a pu étudier le spectre continu γ associé à la capture K de ^{74}Ge , aucun rayonnement γ nucléaire n'ayant pu être décelé (fig. 1).

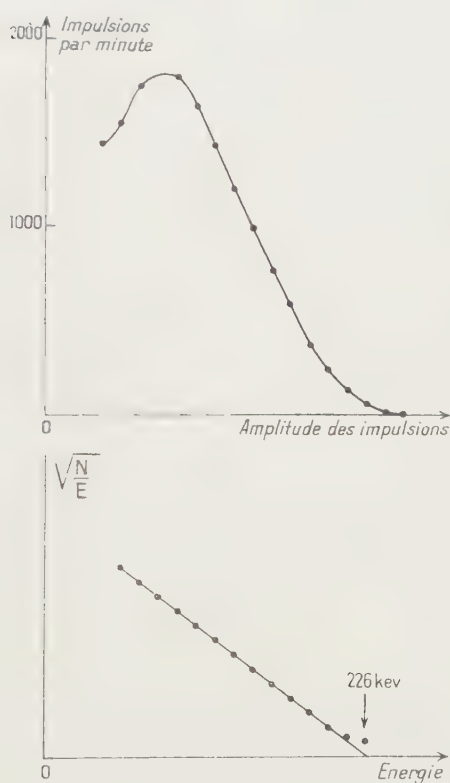


Fig. 1.

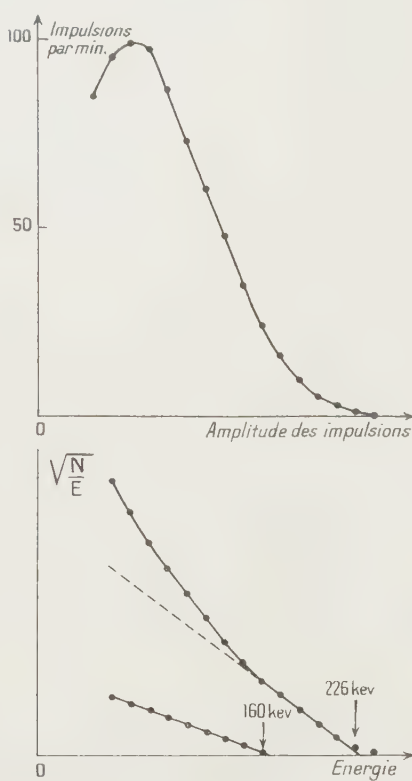


Fig. 2.

La décomposition linéaire du spectre expérimental déduite de la théorie de P. Morisson et L. I. Schiff⁽²⁾, compte tenu des corrections nécessitées par les divers absorbants et de l'efficacité du détecteur, donne une valeur de 226 ± 5 keV pour la limite supérieure du spectre continu γ soit une valeur de 237 ± 5 keV pour l'énergie de la transition. Cette valeur est en bon accord avec le résultat publié par B. L. Saraf, J. Varma et C. E. Mandeville⁽³⁾.

(¹) M. LANGEVIN, G. ALLARD et G. CORBÉ, *J. Phys. Rad.*, **16**, 1953, p. 961.

(²) *Phys. Rev.*, **58**, 1940, p. 24.

(³) *Phys. Rev.*, **91**, 1953, p. 216.

La même étude reprise dans les mêmes conditions un mois après l'expérience précédente met en évidence une déformation notable du spectre continu γ (fig. 2). L'étude du diagramme linéaire correspondant montre que cette déformation peut être expliquée par l'apparition en intensité notable d'un deuxième rayonnement γ continu d'énergie limite 160 ± 10 keV. L'étude de l'évolution du spectre γ jusqu'à la limite de sensibilité de la méthode confirme cette hypothèse et indique une période approximative de 14 jours pour cette transition. Cette dernière capture K semble liée au germanium car l'absorption du rayonnement X émis par la source, trois mois après l'irradiation dans le cuivre et le zinc, montre que la totalité du rayonnement a une énergie comprise entre les énergies d'absorption critique de ces deux éléments, ce qui correspond exclusivement à l'énergie du rayonnement caractéristique du gallium.

La décroissance de ce rayonnement K a été ensuite suivie pendant deux semaines au moyen d'une chambre d'ionisation ⁽⁴⁾, remplie de krypton à la pression atmosphérique et fermée par une feuille d'aluminium de 7 mg/cm^2 . On a ainsi obtenu une valeur de $13,2 \pm 0,2$ jours comme limite inférieure de la période de la transition de 170 keV. Un échantillon de 5 mg de ^{70}Ge , isotopiquement enrichi, étudié dans les mêmes conditions 45 jours après l'irradiation, présente une période composite d'émission K de 12,8 jours. S'il n'est pas possible de conclure définitivement, il semble donc que l'on soit conduit à envisager la possibilité d'attribuer la capture K mise en évidence à un isomère du germanium, plus particulièrement du ^{74}Ge .

Le modèle nucléaire à particule individuelle prévoit effectivement l'existence d'isométrie nucléaire dans cette région, toutefois une telle hypothèse semble difficile à admettre dans l'état actuel de notre connaissance des schémas de niveaux intéressés. D'autres expériences sont en cours en vue de préciser la nature de la capture K étudiée.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des rayonnements γ et X émis par ^{234}Pa .*

Note de MM. **ADNAN MOUHASSEB** et **MICHEL RIOU**, présentée par M. Frédéric Joliot.

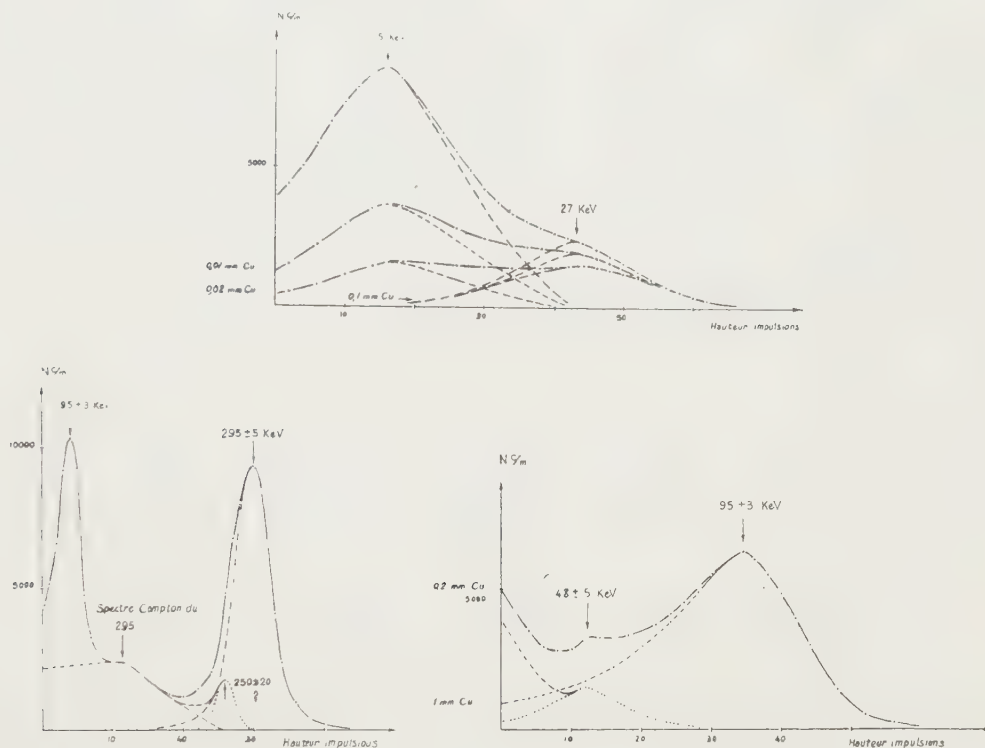
Détermination à l'aide d'un compteur à scintillation des énergies et des intensités relatives des rayonnements γ de 27-47 et 295 keV et des rayonnements X de fluorescence de 15 et 95 keV émis lors de la transition $^{234}_{91}\text{Pa} \xrightarrow{\alpha} ^{230}_{89}\text{Ac}$.

L'étude des rayonnements γ et X émis par ^{234}Pa a été faite par compteur proportionnel ⁽¹⁾, par absorption des photons et spectrographie magnétique

⁽⁴⁾ J. MARTELLY, *Ann. Phys.*, 2, 1947, p. 555.

⁽¹⁾ SCHARFF, GOLDBABER et MAC KNOWN, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 123.

des électrons de conversion interne ⁽²⁾ et tout récemment par compteur à scintillation. Nous avons repris cette étude à l'aide de deux compteurs à scintillation composés de cristaux de INa(Tl) , l'un ayant une épaisseur de 7 mm, l'autre une épaisseur de 25,4 mm, placés chacun devant un photomultiplicateur EMI 5311. La source, purifiée en dérivés, contenait environ 0,5 mg de Pa déposé sur plexiglass, elle était placée à une distance de 1 à 3 cm des cristaux.



L'étalonnage en énergie a été effectué à l'aide des raies de 12 et 47 keV du RaD , de 15 et 68 keV de Io , de 279 keV de ^{203}Hg et de 393 keV de ^{443}Sn . Nous avons pu en particulier préciser l'énergie du rayonnement γ de 300 keV (295 ± 5 keV) et montrer que ce rayonnement est complexe puisque la largeur relative à mi-hauteur du pic « photoélectrique » correspondant est de 17 % alors que la largeur du pic correspondant à la raie simple de 279 keV de ^{203}Hg est de 12 %. D'autre part la forme du pic de 295 keV pourrait en plus laisser supposer l'existence d'un rayonnement peu intense de 250 ± 20 keV mais comme un effet analogue se présente avec le pic de 279 keV de ^{203}Hg nous n'avons pu conclure. Par contre l'étude de l'absorption dans le cuivre a montré que le pic de 48 keV correspondait à une ou plusieurs raies γ (figures).

⁽²⁾ P. FALK-VAIRANT et M. RIOU, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 65 et M. RIOU, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 535.

Les intensités relatives des divers rayonnements ont été déterminées en utilisant éventuellement des filtres de cuivre pour favoriser un rayonnement. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous

Énergies (keV).....	15	27	48 ± 5	95 ± 3	295 ± 5
Intensités relatives.....	15 à 20	$5 \pm 0,5$	$0,23 \pm 0,05$	1	5 ± 1

Les études antérieures ont montré que les rayonnements de 15 et 95 keV sont composés essentiellement des raies L et K de l'actinium, excitées par conversion interne. La comparaison de l'intensité des raies L et de celles des rayonnements γ confirme que la raie γ de 27 keV est un dipole électrique ⁽²⁾, ⁽⁴⁾ et que les raies de 38 et 57 keV observées par conversion interne ⁽²⁾ qui doivent apparaître dans le groupe de 48 keV observé ici, sont des quadripoles électriques. Le groupe complexe de 295 keV peut comprendre les raies de 301 et 331 keV observés par conversion interne ⁽²⁾ et peut être la raie de 280 à 290 keV suggérée par R. L. Moore ⁽³⁾; la plupart de ces raies doivent être faiblement converties d'après l'intensité relative 95 — 295 keV.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre Raman des solutions de bromure thallique dans les alcools et des solutions aqueuses contenant du bromure thallique et un bromure alcalin. Mise en évidence et structure de l'ion TlBr_4^- . Note (*) de M^{lle} MARIE-LOUISE DELWAULLE, présentée par M. Jean Cabannes.*

Les solutions de TlBr_3 dans les alcools et les solutions aqueuses contenant TlBr_3 et un bromure ionisé ont le même spectre Raman. Ce spectre 51, 64 et 190 cm^{-1} (seule fréquence polarisée), 209 cm^{-1} , est celui d'un édifice tétraédrique : l'ion TlBr_4^- .

Le thallium appartient à la troisième colonne de la classification périodique. Sa couche électronique externe est constituée par deux électrons s et un électron p . La molécule TlBr_3 non ionisée devrait être plane et son spectre Raman comporter trois raies dont une seule polarisée. TlBr_3 anhydre pur n'a pas été isolé mais on peut l'obtenir facilement en solution il suffit de mettre du bromure thalleux en suspension dans un solvant et d'ajouter du brome. Le bromure thallique se dissout au fur et à mesure de sa formation. TlBr_3 n'est pratiquement pas soluble dans le benzène, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et le bromoforme. Il se dissout bien dans l'éther et l'acétone mais ces solutions s'altèrent très vite. Les solutions dans les alcools sont suffisamment stables pour être étudiées.

Le spectre Raman de la solution de TlBr_3 dans l'éthanol ne correspond pas

⁽³⁾ Dis. Ohio State University, 1953.

⁽⁴⁾ J. TEILLAC M. RIOU et P. DESNEIGES, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 41.

^(*) Séance du 21 juin 1954.

à un modèle AX_3 plan. Il est en effet constitué par quatre fréquences dont une seule est polarisée : 51 cm^{-1} F, 64 cm^{-1} F, 190 FF (pol.), 209 cm^{-1} f. Son aspect le fait attribuer sans ambiguïté au modèle tétraédrique AX_4 . La figure 1 montre l'enregistrement au microphotomètre des spectres Raman de SnBr_4 et

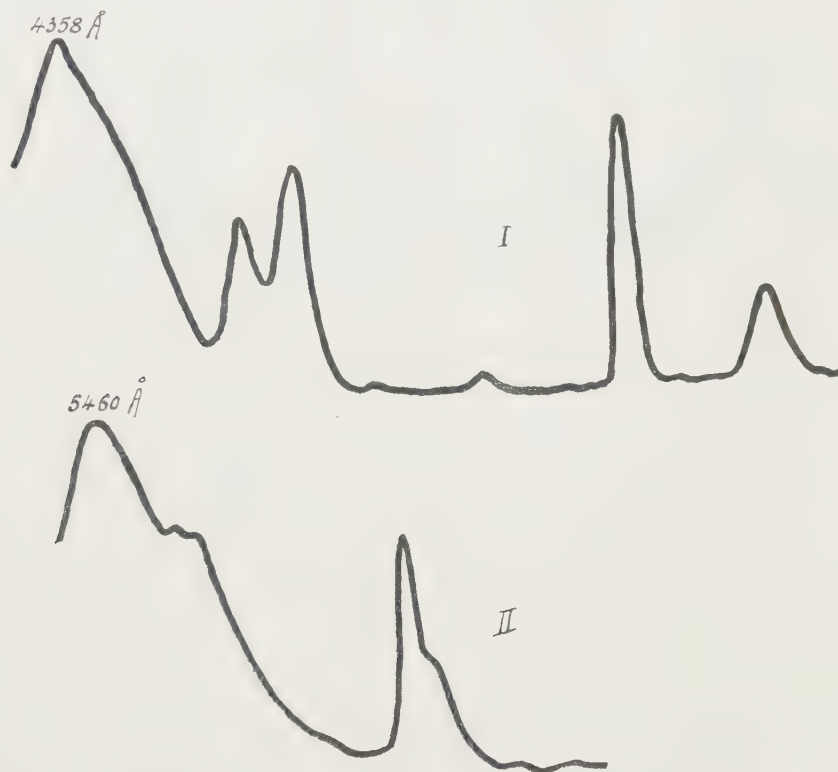


Fig. 1. — Enregistrement au microphotomètre des spectres Raman.

I : SnBr_4 . — II : TlBr_3 dans l'alcool absolu.

de la solution de TlBr_3 dans l'alcool. La masse atomique du thallium 204 est bien supérieure à celle de l'étain 118 ; la couleur jaune pâle des solutions de TlBr_3 oblige à utiliser la $5\,460\text{ Å}$ au lieu de la $4\,358\text{ Å}$ comme excitatrice, ceci explique pourquoi les raies du deuxième spectre sont bien plus tassées que celles du premier. On voit cependant nettement dans les deux spectres un premier doublet de raies larges et fortes et un second constitué par une raie fine et forte et une autre plus large et beaucoup plus faible.

Dans l'alcool on a donc, au lieu des molécules TlBr_3 , des ions TlBr_4^- . La présence de ces ions s'explique facilement :



La couche électronique externe du thallium qui n'avait que six électrons dans TlBr_3 s'est complétée à huit dans TlBr_4^- . Nous avons mis en évidence un

phénomène analogue dans l'étude des solutions d'iodure de cadmium (¹). En solution aqueuse, l'iodure de cadmium se trouve uniquement à l'état d'ion CdI_4^{--} ; la molécule CdI_2 non ionisée, existe seule dans les alcools supérieurs. TlBr_3 est peu soluble dans les alcools supérieurs. Dans l'alcool propylique on n'observe que le spectre de l'ion TlBr_4^- .

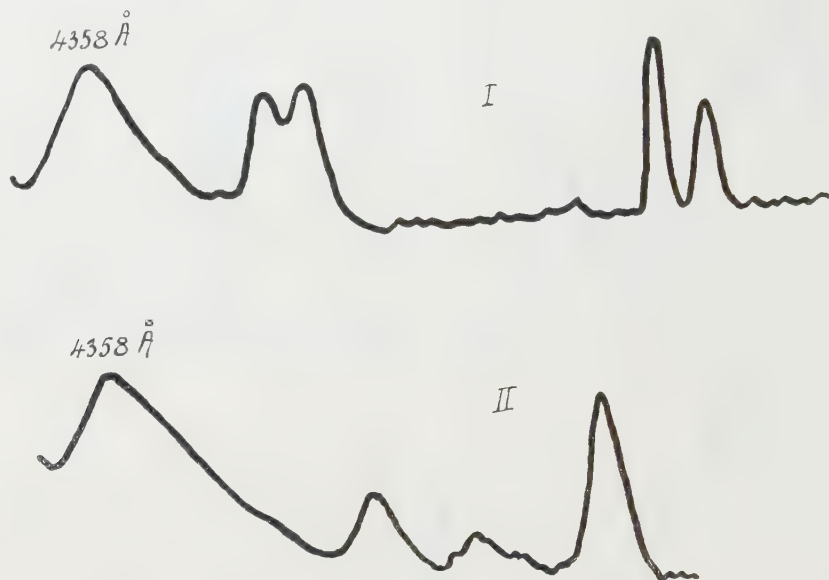


Fig. 2. — Enregistrement au microphotomètre des spectres Raman.

I : SnCl_4 . — II : SnCl_6^{--} .

TlBr_3 est très soluble dans l'eau. Le spectre de ces solutions est voisin de celui des solutions alcooliques, mais les raies sont élargies, ce qui rend l'interprétation difficile. J'ai apporté à ces solutions des ions Br^- supplémentaires au moyen de bromure de sodium. Le spectre devient alors le même que celui des solutions alcooliques. J'ai fait varier dans de très larges limites le rapport du thallium au brome, le spectre reste toujours le même. La figure 2 montre l'enregistrement des spectres de SnCl_4 et de l'ion SnCl_6^{--} , les différences sont considérables. Un seul complexe prend donc naissance dans les solutions aqueuses contenant TlBr_3 et un bromure ionisé : l'ion TlBr_4^- , de structure tétraédrique.

(¹) *Comptes rendus*, 207, 1939, p. 184.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de quelques complexes de l'acide chlorhydrique par spectroscopie infrarouge.* Note (*) de M^{lle} MARIE-LOUISE JOSIEN et M. GABRIEL SOURISSEAU, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude par spectroscopie infrarouge de solutions d'acide chlorhydrique dans différents solvants permet de mettre en évidence la formation de complexes entre cet acide et divers carbures aromatiques.

A partir d'une étude de solubilité à basse température, Brown et Brady ⁽¹⁾, en 1952, conclurent à la formation de complexes entre l'acide chlorhydrique et un certain nombre de molécules aromatiques. Cependant, au cours d'une étude spectroscopique, en 1936, Plyler et Williams ⁽²⁾, ⁽³⁾ n'avaient trouvé qu'une faible différence entre la longueur d'onde infrarouge de l'acide chlorhydrique gazeux (3,49 μ) et celle de ce même acide en solution dans le benzène (3,49 μ).

Pour cette raison, il a paru intéressant de reprendre l'étude des solutions de cet acide par spectroscopie infrarouge, d'autant plus que la formation de complexes aromatiques dans des conditions analogues a pu être mise en évidence récemment par l'utilisation de cette technique ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾. Les premiers résultats obtenus font l'objet de cette Note; ils ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer à simple faisceau (modèle 12 C), muni d'un prisme de fluorure de calcium, permettant de repérer les bandes fines avec une précision de 1 ou 2 cm^{-1} .

Pour les solutions dans le tétrachlorure de carbone, la forme de la bande et sa position (2831 cm^{-1}) restent identiques entre la concentration maximum de 0,2 mol/l observée par nous et celle de 0,00035 mol/l enregistrée par West et Edwards ⁽⁶⁾. Ce fait permet de conclure à l'absence de liaisons hydrogène du type $\text{ClH} \dots \text{Cl}$. Il n'est pas encore possible de décider définitivement s'il y a ou non une légère association entre soluté et solvant.

En vue de comparer la position des bandes obtenues dans différents solvants, nous avons présenté les résultats sous la forme d'un graphique inspiré par la relation de Kirkwood-Bauer ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾:

$$\frac{\nu_\nu - \nu_s}{\nu_\nu} = K \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

(*) Séance du 21 juin 1954.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 3570.

(2) *Phys. Rev.*, **49**, 1936, p. 215.

(3) *Phys. Rev.*, **50**, 1936, p. 719.

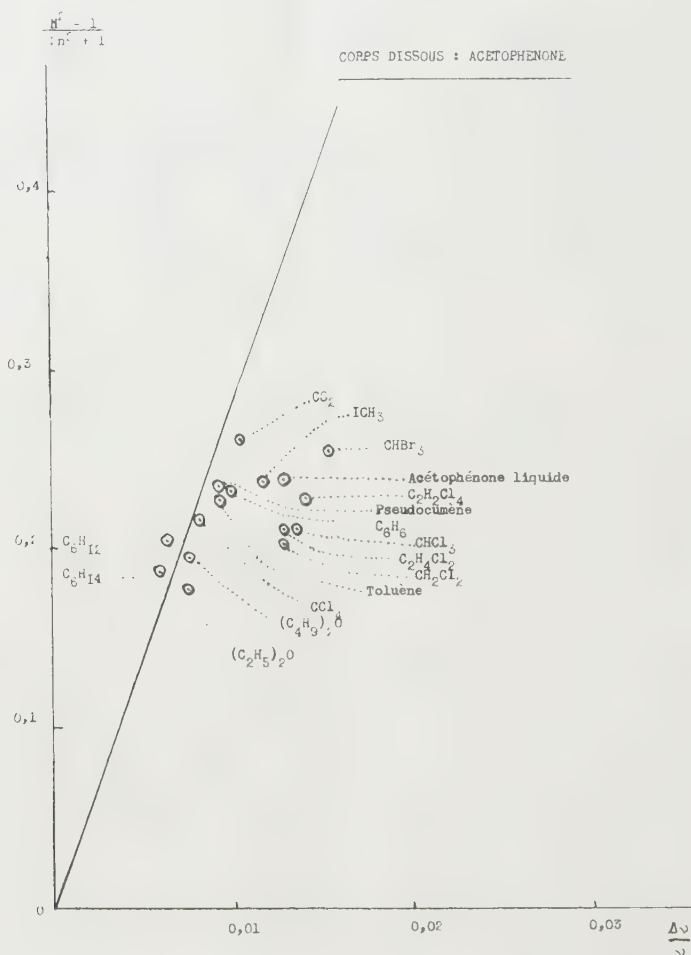
(4) JONES et BADGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 3132.

(5) JOSIEN et FUSON, *J. Chem. Phys.*, 1954 (sous presse).

(6) WEST et EDWARDS, *J. Chem. Phys.*, **5**, 1947, p. 14.

(7) BAUER et MAGAT, *J. Phys. Rad.*, **9**, 1938, p. 319.

où ν_v est la fréquence à l'état gazeux ($2\,866\text{ cm}^{-1}$ pour le gaz chlorhydrique), ν_s la fréquence mesurée dans un solvant, ε la constante diélectrique de ce solvant, et K une constante pour un soluté donné. Si l'on admet que la « droite de Kirkwood-Bauer » correspondant aux solvants non polaires est définie par l'origine et le point figuratif du tétrachlorure de carbone, on observe (*fig. 1*) :



1° que les solvants polaires halogénés se situent dans le voisinage de cette droite, ce qui confirme les résultats trouvés par West et Edwards ⁽⁶⁾ sur le second harmonique; 2° que les éthers-oxydes donnent des points très éloignés, au-dessous de la droite; 3° que les carbures aromatiques se groupent dans une région intermédiaire (benzène, $2\,750\text{ cm}^{-1}$; toluène, $2\,744\text{ cm}^{-1}$; *p*-xylène, $2\,727\text{ cm}^{-1}$; pseudocumène, $2\,718\text{ cm}^{-1}$).

Cette classification persiste dans une représentation analogue en fonction de la quantité $n^2 - 1/2n^2 + 1$, n étant l'indice de réfraction du solvant.

Pour les éthers-oxydes, nos résultats confirment la formation de com-

plexes ⁽⁸⁾. Pour les courbures aromatiques, dont les points sont moins éloignés de la « droite de Kirkwood-Bauer », l'existence de complexes n'est cependant pas douteuse, car l'emploi de solvants mixtes, mélanges de tétrachlorure de carbone et de carbure aromatique, permet d'obtenir *deux* bandes attribuables, l'une aux molécules d'acide chlorhydrique libres dans le tétrachlorure, l'autre à des molécules d'acide chlorhydrique associées avec le carbure aromatique. En effet, la plus élevée des deux fréquences observées diffère peu de celle mesurée dans le tétrachlorure et la plus basse est voisine, dans chaque cas, de celle mesurée dans le carbure aromatique. On sait de plus que dans un mélange de solvants polaires ne donnant lieu ni l'une ni l'autre à la formation de complexes moléculaires avec le soluté, on obtient une bande unique dont la position est intermédiaire entre celles observées dans chacun des solvants purs ⁽⁵⁾.

CHIMIE ANALYTIQUE ORGANIQUE. — *Chromatographie sur papier d'alcaloïdes par des solutions d'électrolytes*. Note de M. ALBERT RESPLANDY, présentée par M. Roger Heim.

La chromatographie sur papier réalisée en développant les chromatogrammes par des solutions d'électrolytes, présente d'intéressantes propriétés et permet la détection systématiques d'alcaloïdes.

Le principe d'effectuer la chromatographie sur papier des alcaloïdes en combinant l'action d'électrolytes et de solvants organiques ⁽¹⁾, nous a amené à rechercher dans quelle mesure intervient la fraction minérale ionisable entrant en jeu dans le développement des chromatogrammes. Nous avons ainsi réalisé la chromatographie d'un certain nombre d'alcaloïdes en n'utilisant que des solutions aqueuses d'électrolytes.

La technique *per ascensum*, sur papier Durieux 122, est utilisée dans cette étude. Nous posons comme base, que deux expériences sont identiques lorsqu'elles s'effectuent simultanément, avec le même dispositif, et sur papier provenant d'une même feuille de 52×52 cm. Toutefois, dans ces conditions, nous observons des écarts expérimentaux relativement importants. Donc, pour caractériser un essai donné, avec une précision suffisante, nous prenons la moyenne de plusieurs mesures identiques. Pratiquement nous découpons huit bandes de 13×26 cm dans chaque feuille et nous étudions les données obtenues pour quatre ou cinq valeurs d'une variable et huit répétitions; c'est ainsi, par exemple, que l'étude de

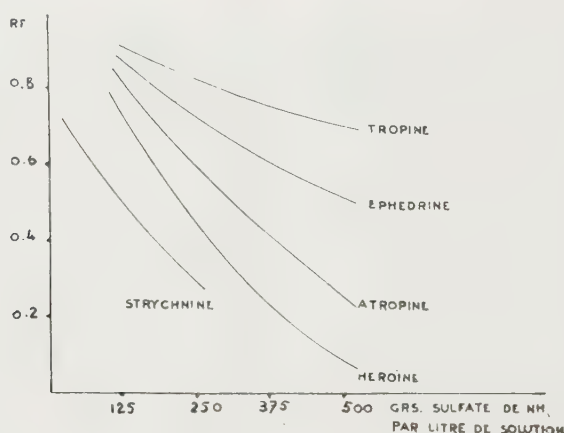
⁽⁸⁾ GORDY, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 99 et 9, 1941, p. 215.

⁽¹⁾ R. MUNIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 852-873.

l'influence de la quantité d'alcaloïde mise en jeu est faite en déposant sur chacune des bandes, 10, 20, 30, 40, 50 γ d'alcaloïde. Un test statistique est utilisé pour la comparaison des moyennes ⁽²⁾.

Les relations suivantes ont été successivement vérifiées :

- 1° Les Rf sont indépendants de la quantité d'alcaloïde déposée.
- 2° Les Rf sont indépendants de la salification des alcaloïdes; pour un alcaloïde donné, les sels et la base se comportent identiquement.
- 3° Pour un lot homogène de papier, lorsque des déterminations sont effectuées simultanément, avec un dispositif donné, mais sur des bandes ne provenant pas de la même feuille, il n'apparaît pas de différence significative.
- 4° Le développement normal des chromatogrammes ne peut s'effectuer que dans des enceintes où la tension de vapeur d'eau est voisine de la saturation.
- 5° Les Rf sont fonction de la température mais des variations de ± 2 à 3° n'entraînent pas de différences significatives.



De l'étude systématique des solutions d'électrolytes il ressort :

- 1° L'action d'un électrolyte ne s'exerce qu'à partir d'un seuil de concentration en deçà duquel les spots ne sont pas nets.
- 2° Les acides exercent une action accélératrice sur les Rf, en fonction du pH.
- 3° Les sels exercent une action retardatrice sur les Rf, liée à la nature de l'anion et du cation.

(²) Nous nous référons à une table de P. V. Sukhatne.

4° Les cations monovalents ont l'action retardatrice la plus marquée; l'ion ammonium étant le plus actif. Parmi les acides courants, l'ion SO^{--} a l'action spécifique retardatrice la plus marquée.

L'ensemble de ces propriétés nous permet d'effectuer la détection systématique d'alcaloïdes dans de bonnes conditions.

L'établissement des formules de solutions chromatographiques s'effectue, simplement, en délimitant des domaines de concentration et de pH favorables et en utilisant l'action antagoniste des acides et des sels. Le sulfate d'ammonium est le sel le plus employé et ses solutions conviennent sans addition à de nombreux cas.

La reproductibilité des déterminations permet l'identification des alcaloïdes, directement, par classement de leurs Rf dans des séries préalablement et définitivement établies pour un lot de papier.

Pour éviter la confusion possible lorsque deux alcaloïdes se présentent avec des Rf très voisins, il est indispensable de faire varier les conditions d'expérience pour établir de nouvelles gammes de Rf. Dans cet esprit nous obtenons de bons résultats en construisant des courbes : $\text{Rf} = f$ (concentration en électrolyte), pour quatre concentrations (soit 32 mesures) (voir figure).

Enfin, comme le comportement chromatographique des alcaloïdes est indépendant de leur salification, il est toujours possible et souvent intéressant d'effectuer directement des prélèvements destinés à être chromatographiés.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Quelques caractéristiques de la structure électronique des azoïques.* Note (*) de M. **BERNARD PULLMAN** et M^{me} **JEANNE BAUDET**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

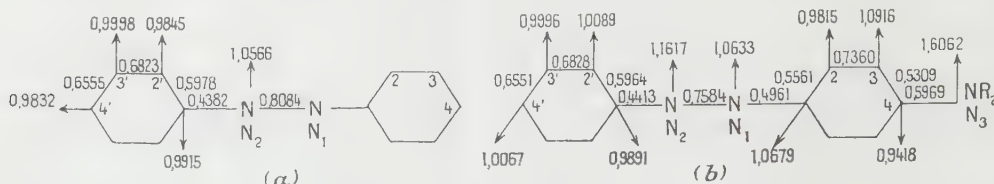
Badger ⁽¹⁾ a étudié récemment le comportement des différents dérivés de l'azobenzène lors de leur oxydation par l'acide perbenzoïque, le but de son travail étant la vérification de l'hypothèse émise par l'un de nous ⁽²⁾, proposant de relier l'activité cancérogène de molécules de cette catégorie à la concentration des charges sur leur liaison —N=N— . L'accord obtenu était encourageant et Badger a indiqué l'intérêt qu'il y avait, pour le développement de

(*) Séance du 21 juin 1954.

⁽¹⁾ G. M. BADGER, R. G. BUTTERY et G. E. LEWIS, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2143; G. M. BADGER et G. E. LEWIS, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2147; *Brit. J. Cancer*, 6, 1952, p. 270; G. M. BADGER, *Adv. Cancer Res.*, 2, 1954, p. 73.

⁽²⁾ B. PULLMAN, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1501; A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Rev. Scient.*, 84, 1946, p. 145.

ces travaux, à disposer des calculs précis concernant les caractéristiques de la région —N=N— dans ces molécules.



Numérotage des atomes, les charges électriques et les indices de liaison mobile dans *a*, l'azobenzène et *b*, l'amino-4 azobenzène.

Les résultats numériques d'une évaluation de ces caractéristiques [par la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (L. C. A. O.)⁽³⁾] sont donnés dans la figure et le tableau I. Le tableau II présente, à titre d'exemple, l'application de ces données à l'étude des propriétés des dérivés méthylés de ces azoïques.

TABLEAU I.

Polarisabilités mutuelles dans l'azobenzène et l'amino-4 azobenzène
($\pi_{N,r}$, polarisabilités azotes-carbones; $\pi_{N_1N_2,r}$, polarisabilités liaison N=N -carbones).

	Azobenzène.		Amino-4 azobenzène.			
<i>r</i> .	$\pi_{N_1,r}$	$\pi_{N_2,r}$	$\pi_{N_1,r}$	$\pi_{N_2,r}$	$\pi_{N_1N_2,r}$	$\pi_{N_3,r}$
N ₁	0,4798	—0,0298	0,4636	—0,2526	—0,0359	—0,0422
N ₂	—0,3286	—0,0298	—0,2526	0,5182	—0,1210	—0,1238
2.....	0,0254	0,0053	0,0189	—0,0449	0,0058	—0,0190
3.....	—0,0020	0,0006	—0,0151	—0,0269	0,0231	—0,0146
4.....	0,0151	0,0081	—	—	—	—
2'....	—0,0652	0,0053	—0,0472	0,0343	—0,0167	—0,0302
3'....	0,0012	0,0006	0,0011	—0,0021	0,0007	0,0001
4'....	—0,0597	0,0081	—0,0422	0,0236	—0,0133	—0,0298
N ₃	—	—	—0,0422	—0,1238	0,0851	—

TABLEAU II.

Charges électriques des azotes (Q_N) et indice mobile de la liaison —N=N— (P_{N₁—N₂}) dans les dérivés méthylés de l'azobenzène et de l'amino-4 azobenzène.

	Azobenzène.				Amino-4 azobenzène.				
Méthyl.	Q _{N₁}	Q _{N₂}	Q _{N₁} +Q _{N₂}	P _{N₁—N₂}	Q _{N₁}	Q _{N₂}	Q _{N₁} +Q _{N₂}	P _{N₁—N₂}	Q _{N₃}
Sans....	1,0566	1,0566	2,1132	0,8084	1,0633	1,1617	2,2250	0,7584	1,6062
2.....	1,0541	1,0631	2,1172	0,8079	1,0614	1,1662	2,2276	0,7578	1,6081
3.....	1,0568	1,0565	2,1133	0,8083	1,0648	1,1644	2,2292	0,7561	1,6076
4.....	1,0551	1,0626	2,1177	0,8076	—	—	—	—	—
2'.....	1,0631	1,0541	2,1172	0,8079	1,0680	1,1583	2,2263	0,7601	1,6092
3'.....	1,0565	1,0568	2,1133	0,8083	1,0632	1,1619	2,2251	0,7583	1,6062
4'.....	1,0626	1,0551	2,1177	0,8073	1,0675	1,1593	2,2268	0,7597	1,6092

⁽³⁾ Pour les détails sur la méthode voir B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les Théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

Ces résultats sont reproduits ici en vue de leur utilité pour les travaux chimiques en cours. Leur analyse détaillée, en relation avec le problème de l'activité cancérigène des azoïques, sera donnée dans une publication plus complète.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Rôle du taux de reflux et de la quantité de matière retenue dans la colonne en rectification discontinue.* Note (*) de M. **EDGAR CHAHVÉKILIAN**, présentée par M. Paul Pascal.

En utilisant les notions introduites précédemment ⁽¹⁾, nous montrons qu'il est possible de mettre en évidence le rôle de certains facteurs dans les phénomènes de rectification, et, en particulier, de prévoir l'existence d'un taux de reflux critique.

Pour les notations et les équations, nous nous référerons à notre première Note ⁽¹⁾; et comme nous traiterons le seul cas des binaires, nous pouvons rapporter toutes les grandeurs au constituant le plus volatil et supprimer l'indice *i* affectant ces mêmes grandeurs.

Compte tenu de la relation (6), la première relation (5) peut s'écrire :

$$(1 a) \quad y = Rx + (1 - R) \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = Rx + (1 - R) x_D + (1 - R) \frac{\partial}{\partial \tau} \int_n^N (h_G y + h_L x) dn$$

ou

$$(2 a) \quad y = Rx + (1 - R) x_D + (1 - R) \frac{\partial}{\partial \tau} \varphi(\tau, n)$$

avec

$$(3 a) \quad \varphi(\tau, n) = \int_n^N (h_G y + h_L x) dn.$$

L'équation (2 a) définit la courbe opératoire instantanée, qui, dans le cas où h_G et h_L sont nulles, se réduit à la droite opératoire théorique :

$$(4 a) \quad y_T = Rx + (1 - R) x_D.$$

Par conséquent, dans le cas général où les quantités de matière retenues dans la colonne de distillation ne sont pas négligeables et que le reflux est partiel, la courbe opératoire n'est plus rectiligne; elle s'écarte de la droite théorique (4 a) de la quantité

$$(5 a) \quad \Delta y = y - y_T = (1 - R) \frac{\partial \varphi}{\partial \tau}(\tau, n).$$

Suivant que Δy est positif ou négatif, le pouvoir séparateur de la colonne se trouve diminué ou augmenté.

(*) Séance du 10 mai 1954.

(1) H. BRUSSET et E. CHAHVÉKILIAN, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2424.

En effet, les relations (3) montrent que, toutes choses égales d'ailleurs, l'enrichissement $\partial y/\partial n$ de la vapeur par élément séparateur est une fonction croissante de $y^* - y$, c'est-à-dire de la distance verticale MN de la courbe d'équilibre à la courbe opératoire (fig. 1).

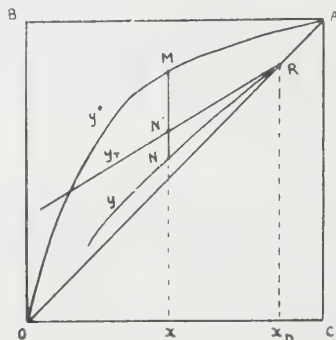


Fig. 1.

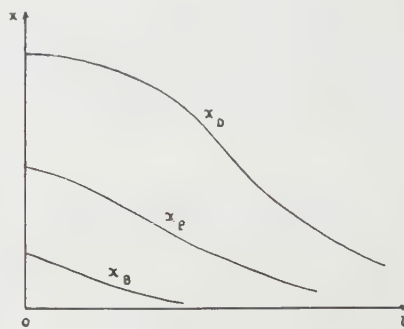


Fig. 2.

Les quantités de matière retenues dans la colonne peuvent donc avoir un effet favorable si

$$(6a) \quad \frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \int_n^N \left(h_G \frac{\partial p}{\partial \tau} + h_L \frac{\partial x}{\partial \tau} \right) dn \quad \text{est négative.}$$

Or, dans la distillation d'un binaire, la composition x en tout point de la colonne est évidemment une fonction décroissante de la variable τ . Au sommet de la colonne, elle s'identifie à la « courbe de distillation » x_D (fig. 2). A la base de la colonne, elle est représentée par une courbe de la forme de x_B . En un point quelconque P, $x = x_P(\tau)$ a une forme intermédiaire entre celles des courbes x_D et x_B .

La composition locale de la vapeur, y_P , est également une fonction décroissante de τ , et présente une variation très analogue à celle de x_P .

Les dérivées $(\partial x/\partial \tau)$ et $(\partial y/\partial \tau)$ sont donc toujours négatives. Il en résulte que $(\partial \phi/\partial \tau)$ l'est également. Nulle au sommet de la colonne ($n = N$), cette quantité augmente sans cesse en valeur absolue quand la cote n diminue. La différence Δy , nulle au point R (fig. 1), augmente donc en valeur absolue dans les mêmes conditions. La courbe y est toujours au-dessous de la droite théorique y_T et s'en écarte de plus en plus quand on se déplace de droite à gauche du diagramme.

Il est cependant à noter que cet écart n'est pas uniquement fonction des pentes de y et de x , mais aussi, d'une part, de l'importance des grandeurs h_G et h_L , et, d'autre part, du facteur $(1 - R)$.

L'effet dû à la matière retenue par élément séparateur de la colonne dépend donc, dans une large mesure, du taux de reflux R. Les deux facteurs sont intimement associés. L'un et l'autre présentent d'ailleurs certaines analogies, du fait qu'ils interviennent à la fois favorablement et défavorablement.

En effet, pour R donné, quand la quantité de matière retenue dans la colonne augmente, le liquide du bouilleur tend à s'appauvrir, d'où une baisse de la composition du distillat; mais, en même temps, l'écart de la courbe opératoire à la courbe d'équilibre augmente, ce qui tend à améliorer le travail de la colonne.

Pour h_G et h_L fixes, quand R augmente, la droite opératoire théorique y_T tend vers la diagonale OA (*fig. 1*), ce qui correspond à une meilleure séparation; mais, en même temps, l'écart Δy diminue en valeur absolue, et le travail de la colonne s'en trouve affecté défavorablement.

Dans ces conditions, on conçoit que, pour une colonne et un binaire donnés, il doit exister un taux de reflux R_c correspondant à un travail optimum. C'est la notion de taux de reflux critique, formulée récemment, à la suite des travaux expérimentaux de Ch. Prevost ⁽²⁾.

CHIMIE DES COMBUSTIBLES. — *Sur la structure micellaire des charbons.*

Note (*) de MM. **HENRY BRUSSET** et **BERNARD LE RAT**, présentée par M. Paul Pascal.

Des relations sont établies entre une structure micellaire des charbons précédemment proposée ⁽¹⁾ et le comportement thermique d'un charbon avant ou après traitement par les solvants.

Nos expériences ont porté sur deux charbons différents traités par des solvants variés :

1° un lignite d'âge secondaire de Valdonne (Bouches-du-Rhône) traité par le benzène, la pyridine, l'éthylène-diamine;

2° un charbon gras du Wespalien inférieur de Camphausen (Sarre) traité par l'acétone, la cyclohexanone, le métacrésol, l'éthylène-diamine et en une suite de dix extractions par les solvants successifs suivants : pyridine, acétone, cyclohexanol, benzène, trichloréthylène, aniline, certains solvants étant utilisés pour plusieurs extractions (cyclohexanol, aniline).

Les décompositions de charbon furent réalisées en atmosphère d'azote et la vitesse de chauffe fut de 300 degrés-heure.

Les prises d'essai furent de l'ordre de 200 à 300 mg et le chauffage permit d'atteindre 1000° C. Les courbes de perte de poids D en fonction de la température T sont reproductibles à moins de 1 %; celles, relatives aux charbons non traités, montrent un « point de décomposition » situé aux environs de 400°; elles présentent aussi une partie linéaire comprise entre 425 et 500° pour le lignite et entre 450 et 500° pour le charbon gras.

(2) A. ROSE, T. J. WILLIAMS et CH. PREVOST, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1950, p. 1876-1879.

(*) Séance du 10 mai 1954.

(1) H. BRUSSET, *Ann. Chim.*, **12**, n° 3, 1948, p. 679.

Le traitement des charbons par un solvant abaisse ce « point de décomposition » jusqu'aux environs de 300° et la longueur de la partie linéaire des courbes se trouve augmentée par ce traitement. On obtient ainsi les résultats suivants :

Solvant.	Pourcentage extrait.	Températures extrêmes limitant la portion linéaire de $D_p = f(T)$.	Pente de cette droite.	Perte de poids à 1000° (%).
<i>1° Pour le lignite de Valdonne.</i>				
Pas de traitement.....	0	425-500	0,198	46,3
Benzène.....	1,30	300-600	0,079	45,2
Pyridine.....	13,69	300-600	0,073	43,8
Éthylène-diamine.....	59,87	300-500	0,112	47,0
<i>2° Pour le charbon gras de Camphausen.</i>				
Pas de traitement.....	0	450-500	0,280	32,4
Acétone.....	9,83	425-500	0,120	33,9
Méta-crésol.....	19,61	425-500	0,093	33,1
Éthylène-diamine.....	20,98	425-500	0,164	31,3
Groupe de dix extractions successives.....	51,32	350-600	0,086	39,8

On peut expliquer cet abaissement du « point de décomposition » par le fait que le traitement d'un charbon par un solvant crée un état micellaire dégagé. La dissolution partielle n'entraîne ni transformation micellaire, ni modification du cristallite, mais elle rend les micelles de charbon beaucoup plus mobiles et les produits de pyrolyse peuvent s'échapper beaucoup plus aisément de la masse. La zone intermicellaire subit ainsi une pyrolyse beaucoup plus facile. Cette explication est justifiée par le fait que, généralement, des charbons qui ont perdu un fort pourcentage de leur substance par dissolution perdent ensuite à 1000° un pourcentage de matière plus élevé que ces mêmes charbons non traités par un solvant. C'est le cas du lignite de Valdonne traité par l'éthylène-diamine et du charbon gras de Camphausen traité par dix solvants consécutifs.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation de quelques aluminohydrures métalliques.*

Note de MM. **JACQUES AUBRY** et **GILBERT MONNIER**, présentée par M. Louis Hackspill.

En présence de LiBr les bromures anhydres : $MnBr_2$, $FeBr_3$, $CoBr_2$, $CuBr$, $CuBr_2$ et $CeBr_3$, insolubles dans l'éther passent en solution. L'action de $LiAlH_4$ sur ces solutions permet de préparer, à — 80° C, les aluminohydrures insolubles : $CuAlH_4$, $Mn(AlH_4)_2$ et $Ce(AlH_4)_3$, les aluminohydrures de fer et de cobalt, trop instables, ne peuvent être mis en évidence dans les mêmes conditions.

Depuis la découverte, en 1947, de l'hydrure double d'aluminium et de

lithium ⁽¹⁾, de nombreux hydrures doubles ont été préparés par double décomposition dans l'éther anhydre avec précipitation des aluminohydrures insolubles ⁽²⁾.

Cette méthode générale est limitée par la nécessité de posséder une solution dans l'éther du sel anhydre du métal dont on veut préparer l'hydrure. Le bromure de lithium donne, avec les bromures insolubles : MnBr_2 , FeBr_2 , CoBr_2 , CuBr , CuBr_2 , CdBr_2 et CeBr_3 , des bromures complexes solubles. Il n'est pas indispensable de partir des bromures anhydres de ces différents métaux, la solution dans l'éther de bromure de lithium, par suite de ses propriétés déshydratantes ⁽³⁾, permet la mise en solution, à partir de sels hydratés solides, des bromures anhydres correspondants; en effet les molécules d'eau sont éliminées sous forme d'hydrates insolubles.

Les complexes passant en solution dans l'éther correspondent aux formules : Li_2MnBr_4 , Li_2FeBr_4 , Li_2CoBr_4 , Li_2CuBr_4 , Li_2CdBr_4 , Li_3CeBr_6 .

Nous avons étudié l'action de la solution d'hydrure double d'aluminium et de lithium sur ces solutions. Suivant la température à laquelle on opère, on obtient les aluminohydrures de ces différents métaux ou les produits de décomposition de ces aluminohydrures.

A — 80°C les solutions des bromures cuivreux, manganeux et cériques, en présence d'un léger excès de LiAlH_4 , conduisent à la précipitation des hydrures complexes : CuAlH_4 , $\text{Mn}(\text{AlH}_4)_2$ et $\text{Ce}(\text{AlH}_4)_3$.

L'aluminohydrure de cuivre (I) est un produit jaune clair très instable. Dès — 70°C la décomposition est rapide, elle conduit à un mélange de cuivre et d'hydrure cuivreux.

L'aluminohydrure de manganèse est un produit blanc, stable à — 80°C ; ramené à la température ordinaire il se décompose lentement en ses éléments. L'hydrolyse conduit aux hydroxydes $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ blancs, l'hydrogène se dégage. C'est à notre connaissance, le seul hydrure de manganèse connu.

L'aluminohydrure de cérium est un produit jaune, stable à — 80°C ; ramené à la température ordinaire il se décompose lentement.

Tous les aluminohydrures s'enflamment spontanément à l'air.

Les opérations de précipitation, de filtration, de lavage à l'éther anhydre ont été conduites dans un appareil en verre sous pression d'azote sec.

Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence l'existence des aluminohydrures de fer et de cobalt : dès — 123°C , température de congélation de l'éther, par mélange des solutions réagissantes, il se produit simultanément un dégagement d'hydrogène et un précipité noir de fer ou de cobalt métallique.

⁽¹⁾ A. E. FINHOLT, A. C. BOND et H. I. SCHLESSINGER, *J. amer. Chem. Soc.*, **69**, 1947, p. 1199.

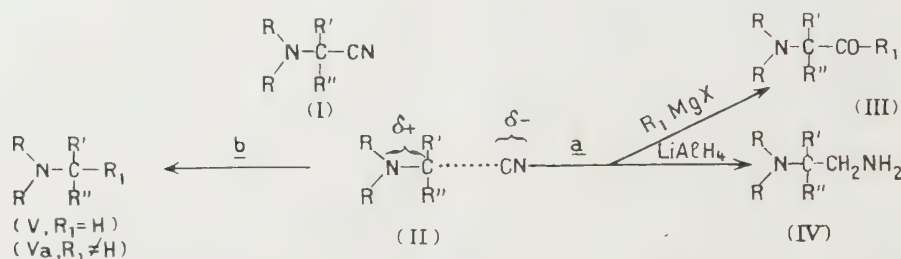
⁽²⁾ E. WIBERG, *Angew. Chem.*, **65**, 1953, p. 16-33.

⁽³⁾ J. AUBRY et G. MONNIER, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1037.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la coupure des α -aminonitriles par l'hydrure double de lithium et d'aluminium*. Note (*) de M. ZOLTAN WELVART, présentée par M. Marcel Delépine.

Les α -aminonitriles réagissent avec LiAlH_4 , soit en subissant une réduction normale de la fonction nitrile, soit en donnant une réaction de coupure comparable à celle observée lors de l'action des organomagnésiens.

Il est connu que les α -aminonitriles (I) peuvent réagir avec les organomagnésiens de deux façons : en donnant une α -aminocétone (III) par la réaction de Blaise (voie *a*), ou plus souvent, en donnant une amine (Va) par une réaction de coupure (voie *b*)⁽¹⁾,⁽²⁾.



Une telle coupure peut être expliquée par la structure même des α -aminonitriles (I). En effet la fonction amine donneur d'électrons et la fonction nitrile attracteur d'électrons étant fixées sur le même carbone C_α , la liaison entre ce carbone et la fonction nitrile présente un caractère à la fois électrovalent et covalent (II)⁽²⁾,⁽³⁾. De ce fait les α -aminonitriles possèdent deux carbones — le carbone de la fonction nitrile et le carbone α porteur des fonctions — susceptibles de réagir avec un réactif nucléophile. Les réactivités relatives de ces deux carbones dépendent de la nature des α -aminonitriles (I) d'une part, et de l'organomagnésien d'autre part, dont les structures respectives déterminent le résultat de la réaction⁽²⁾.

Dans ces conditions, on pouvait s'attendre à ce que l'hydrure double de lithium et d'aluminium, réactif nucléophile analogue aux organomagnésiens, réagisse également selon les deux voies *a* et *b*, la réaction étant déterminée dans ce cas uniquement par la structure de l' α -aminonitrile. Un faible changement de cette dernière, tout comme dans les réactions de Grignard⁽²⁾, peut

(*) Séance du 14 juin 1954.

(1) BRUYLANTS, *Bull. Acad. Soc. Belge*, 10, 1924, p. 126 et 11, 1925, p. 261.

(2) STEVENS, CONNAN et MAC KINNON, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2568; THOMSON et STEVENS, *ibid.*, 1932, p. 2607.

(3) LARRAMONA et TCHOUBAR, *Bull. Sc. Chim.*, 20, 1953, p. 53 C.

provoquer la suppression complète de l'une ou de l'autre de ces réactions (voie *a* ou *b*). Nous avons montré précédemment ⁽⁴⁾ que les α -N-pipéridinonitriles [I, $R + R = (CH_2)_5$] qui réagissent habituellement par la voie *b* avec les organomagnésiens c'est-à-dire en donnant lieu à une coupure, réagissent par contre suivant la voie *a* avec $LiAlH_4$, en donnant des composés diaminés (IV). Cependant d'autres auteurs ont constaté ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾ que certains α -aminonitriles (I), sous l'action de ce même réactif, donnent, par la voie *b*, des produits de coupure (V) analogues à ceux (Va) obtenus par les organomagnésiens. Il nous a donc semblé intéressant d'examiner les causes structurales responsables de l'orientation de l'action de $LiAlH_4$ sur ces α -aminonitriles. Nous avons constaté (voir tableau) que l'action de $LiAlH_4$ s'effectue selon la voie *a* lorsque le carbone α est monosubstitué (I, $R' = H$). Si le carbone α est disubstitué cette action s'effectue, soit par la voie *a*, soit par la voie *b*, l'orientation étant déterminée par les substituants de la fonction amine ⁽⁷⁾. Lorsque la fonction amine n'est pas substituée ou lorsque ses substituants sont des méthyles ($R = CH_3$) ou des chaînons pentaméthyléniques [$R + R = (CH_2)_5$] la réaction s'effectue par la voie *a* (réduction normale sans coupure). Par contre, si ces substituants sont des éthyles ($R = C_2H_5$) ou butyles ($R = C_4H_9$) la réaction se fait par la voie *b* (avec coupure).

Ces résultats peuvent être expliqués par l'effet stérique plus important dans le cas des substituants diéthylamino que dans celui des substituants pipéridino ou diméthylamino ⁽⁸⁾, ⁽⁹⁾. Les groupes aminés plus ou moins encombrants peuvent ralentir, ou même empêcher l'attaque par $LiAlH_4$ de la fonction nitrile. Ils peuvent également — par l'effet stérique sur le carbone α — provoquer le relâchement de la liaison $C_\alpha-CN$ et faciliter ainsi la réaction de coupure *b*. Dès que l'encombrement stérique dépasse un certain seuil, le réactif nucléophile ne réagit plus sur la fonction nitrile et c'est la réaction de coupure qui s'effectue.

	R'.	R''.	(R) ₂ .	Obtenu.		R'.	R''.	(R) ₂ .	Obtenu.
(a)	H	H	(C ₂ H ₅) ₂	IV	(e)	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₂	IV
(b)	C ₂ H ₅	H	(C ₂ H ₅) ₂	IV	(f)	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₅	IV
(c)	C ₂ H ₅	H	(C ₂ H ₅) ₂	IV	(g)	CH ₃	CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂	V (")
(d)	CH ₃	CH ₃	H ₂	IV	(h)	CH ₃	CH ₃	(C ₄ H ₉) ₂	V

(b) C₉H₂₂N₂ : E₁ 53°, dipicrate F 199°.

(c) C₁₂H₂₆N₂ : E₁ 94°, dipicrate F 174°.

(f) C₉H₂₀N₂ : E₁₇ 108-110°, dipicrate F 212°.

(4) WELVART, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1121.

(5) NOËZ, Mémoire présenté à l'Université libre de Bruxelles, 1952.

(6) LEONARD, LEUBNER et BURCH, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 979.

(7) Les radicaux R' et R'' substituant le carbone peuvent certainement exercer une influence, mais dans notre travail antérieur ⁽⁴⁾ tout en ayant varié ces radicaux nous n'avons pas observé de coupure.

(8) BROWN et TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1332.

(9) LYLE et COVEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4973.

Partie expérimentale. — La réaction est effectuée par une quantité équimoléculaire des réactifs, en versant l' α -aminonitrile dans la solution étherée de LiAlH_4 refroidie à -5° . Si l'on effectue la réduction à ébullition, les composés (*e*) et (*f*) donnent également des traces de produits de coupure (V). Les composés (*g*) et (*h*), lorsque l'on renverse l'ordre d'addition des réactifs, ne donnent pas des triamines comme (*f*) (*), mais uniquement le produit de coupure.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation des alcools aromatiques et hydro-aromatiques par le N-bromacétamide.* Note (*) de MM. JACQUES LECOMTE et HENRY GAULT, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude du pouvoir oxydant du N-bromacétamide, précédemment entreprise sur quelques alcools benzéniques (¹), a été poursuivie sur des alcools naphthaléniques et hydroaromatiques.

Les réactions ont été effectuées sur 0,01 mole de l'alcool dissous dans 15 cm³ de chloroforme et 1 cm³ de pyridine anhydre, en présence d'un excès (0,015 mole) de N-bromacétamide. La solution chloroformique a été traitée, après réaction, selon le mode opératoire déjà indiqué. Comme précédemment, l'oxydation donne principalement naissance à un aldéhyde ou à une cétone.

Les rendements ont été établis par formation, soit des dinitro-2.4 phénylhydrazones, soit des semicarbazones. Dans certains cas, nous avons dû isoler les produits d'oxydation carbonylés avant de les transformer en dérivés cristallisés, en recourant, pour les aldéhydes à une solution de bisulfite de sodium, et, pour les cétones, au réactif P (Girard). Voir le tableau page suivante.

De l'examen de ces résultats, il est possible de dégager quelques observations qui semblent présenter un certain caractère de généralité :

— l'oxydation ne conduit qu'à la fonction carbonylée correspondant à l'alcool de départ, sans donner lieu à la formation d'acide ;

— un alcool comportant un noyau benzénique n'est oxydé que si la fonction alcool est fixée à un atome de carbone contigu au noyau ;

— pour un alcool hydroaromatique, l'oxydation n'a lieu que si la fonction alcool est secondaire.

Nous nous sommes attachés à préciser le mécanisme de cette réaction qui, pour nous, se ramène à une substitution d'un atome de brome à un atome d'hydrogène, suivie de la perte d'une molécule d'hydracide. La substitution peut se faire, soit à l'hydrogène de l'hydroxyle, soit à l'un des atomes d'hydrogène liés à l'atome de carbone. Dans le premier cas, il se formerait un hypobromite d'alcool, dans le second, un bromhydrate d'aldéhyde ou de cétone.

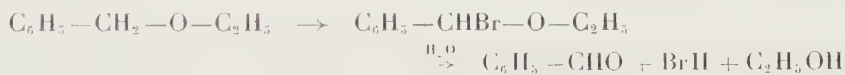
(*) Séance du 21 juin 1954.

(¹) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1887.

Alcools.	Rdt (%).	Point de fusion des dérivés.	
		2,4-dinitro- phénylhydrazone.	Semi- carbazone.
Phényl-4 butanol-1.....	0	—	—
Alc. p-nitrobenzylque.....	35	320°	—
Cyclohexanol.....	45	162°	—
o-méthylcyclohexanol.....	60	143°	—
Cyclohexylméthanol.....	0	—	—
Cyclohexyl-1 éthanol-1.....	60	140°	—
(Naphtyl-1) méthanol.....	65	254°	221°
(Naphtyl-1)-1 éthanol-1.....	65	—	229°
Tétranol-1.....	70	—	217°
Tétranol-2.....	0	—	—
Déc醇-1.....	70	245°	—
Déc醇-2.....	70	138°	—
Tétralyl-2 méthanol.....	0	—	—
(Tétralyl-2)-1 éthanol-1.....	50	—	195°
Tétralyl-1 méthanol.....	0	—	—
Décallyl-1 méthanol.....	0	—	—
(Décallyl-1)-1 éthanol-1.....	65	—	238°
Décallyl-2 méthanol.....	0	—	—
(Décallyl-2)-1 éthanol-1.....	60	—	240°

Nota. — L'oxydation des alcools hydronaphtaléniques a été effectuée sur les mélange des stéréoisomères.

La seconde hypothèse semble plus vraisemblable : en effet, on peut tout d'abord remarquer que les alcools primaires sont moins facilement oxydés que les secondaires, alors que l'hydrogène lié à l'oxygène est plus mobile. D'autre part, nous avons essayé de faire réagir, non plus un alcool, mais un éther : l'éther benzyléthylique qui, lui aussi, donne de l'aldéhyde benzoïque avec un rendement de l'ordre de 50 %. Or, cette réaction ne peut s'expliquer que par le schéma suivant :



Cette suite de réactions semble d'autant plus probable que l'existence de l'éther α -bromé a déjà été signalée par Curtius ⁽²⁾ qui l'a obtenu par action du bromure de benzylidène sur l'alcool absolu.

Cet auteur a d'ailleurs étudié le comportement de l'éther halogéné qui, en présence d'eau, s'hydrolyse en donnant du benzaldéhyde, de l'acide bromhydrique et de l'alcool éthylique.

La réaction consiste donc en une halogénéation suivie d'une perte d'hydracide et apparaît plutôt comme une déshydrogénation que comme une oxydation véritable.

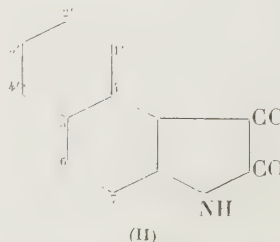
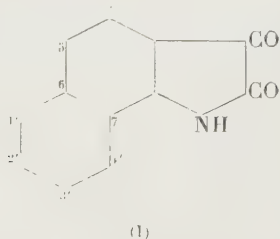
(²) Th. CURTIUS et E. QUEDENFELD, *J. prakt. Chem.*, (2), 58, p. 389.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de naphtisatines sulfonées.*Note de M. **ERNEST CÉRUTTI**, présentée par M. Marcel Delépine.

On obtient facilement des naphtisatines sulfonées en condensant les acides naphtylamine-sulfoniques avec le propanone-dioate d'éthyle en milieu acétique-acétate de sodium.

Les acides naphtylamine-sulfoniques ou leurs sels de sodium se dissolvent, plus ou moins facilement, dans des solutions bouillantes d'acétate de sodium trihydraté dans l'acide acétique pur. Si l'on traite alors les liqueurs ainsi obtenues par un excès de propanone-dioate d'éthyle, appelé plus généralement éther mésoxalique on constate que le milieu réactionnel vire rapidement au rouge foncé, cependant qu'un précipité floconneux de même couleur apparaît, le plus souvent après un temps d'ébullition assez variable. Les produits bruts, isolés par simple filtration, peuvent être purifiés aisément par recristallisation dans l'eau. On obtient finalement des composés rouges, de nuances très diverses, possédant les propriétés les plus caractéristiques des isatines. En particulier, ils se dissolvent en violet foncé, puis en jaune dans les alcalis, sont réduits en dioxindols, incolores, par l'hydrosulfite et donnent lieu à la réaction de l'indophénine en milieu acide sulfurique concentré en présence de thiophène. Notons à ce propos que, contrairement aux données antérieures de la littérature, la β -naphtisatine fournit elle aussi la réaction de l'indophénine, à condition d'attendre plusieurs jours.

La constitution des ces naphtisatines sulfonées se trouve établie par leur mode de synthèse, puisque J. Martinet ⁽¹⁾ a préparé de nombreuses isatines en partant d'un éther mésoxalique et d'amines aromatiques primaires ou secondaires, non sulfonées il est vrai. Toutefois, le fait d'opérer en présence d'acétate de sodium et non dans l'acide acétique seul, modifie sensiblement le cours de la réaction. En effet, nous obtenons directement les isatines alors que J. Martinet pouvait isoler intermédiairement les éthers dioxindol-carboniques-3 et les dioxindols, composés qui se trouvent être à un degré d'oxydation inférieur à celui des isatines. Dans une prochaine publication nous reviendrons sur cette réaction pour essayer d'élucider les causes de l'oxydation des produits intermédiaires en isatines.



(¹) *Ann. Chim.*, (9), XI, 1919, p. 15.

La méthode de synthèse, dont nous venons de donner un bref aperçu, nous a permis de préparer huit composés nouveaux qui sont les sels de sodium d'acides monosulfoniques dérivant soit de la benzo-6.7-isatine ou α -naphthisatine (I), soit de la benzo-4.5-isatine ou β -naphthisatine (II). La plupart de ces sels cristallisent avec de l'eau qui s'élimine plus ou moins facilement à l'étuve ou quelquefois même par simple séjour au dessiccateur à vide. A titre de vérification, nous avons fait un dosage gravimétrique du sodium à l'état de sulfate, sur chacune de ces isatines préalablement déshydratées. R. Perrot et A. Berghon ⁽²⁾ caractérisent les acides naphtylamine-monosulfoniques par la température de fusion et l'aspect des sels de benzoylguanidinium, qui sont des substances bien cristallisées et très commodées à préparer lorsqu'on dispose de benzoylguanidine. Nous avons pensé étendre cette méthode à notre série ce qui nous a mis en possession d'une constante physique particulièrement précieuse pour l'identification rapide de nos naphthisatines. Il suffit de mélanger les solutions aqueuses chaudes de chlorhydrate de benzoylguanidinium et du sel de sodium de l'acide naphthisatine-sulfonique pour que le sel de benzoylguanidinium de l'isatine cristallise au refroidissement. Les composés obtenus sont directement purs pour l'analyse (nous avons fait sur chacun d'eux un dosage d'azote). Les températures de fusion, ou de décomposition ont été déterminées au bloc Maquenne.

Pour terminer, nous donnerons la liste des composés que nous avons préparé en indiquant pour chacun d'eux l'acide naphtylamine-sulfonique de départ :

Acide générateur.	Isatine.	Sel	
		de Na.	de benzoylguanidinium.
Acide naphthionique..	Benzo-6.7 sulfo-5	2 aq; brun violet	{ 1 aq; aig. rouge vif F 243-244°
» de Laurent ...	Benzo-6.7 sulfo-1'	2,5 aq; rouge grenat	{ rouge foncé F > 345-348°
» de Clève β	Benzo-6.7 sulfo-2'	2 aq; rouge foncé	{ rouge sombre F > 328-332°
» de Clève δ	Benzo-6.7 sulfo-3'	2 aq; rouge	{ marron F > 311-311°
» S.....	Benzo-6.7 sulfo-4'	anhydre; rouge noir	{ rouge brun F 238-239°
» F.....	Benzo-4.5 sulfo-2'	1 aq; violet rouge	{ rouge clair F 326-328°
» de Brønner...	Benzo-4.5 sulfo-3'	2 aq; rouge foncé	{ rouge foncé F 305-305°
» de Dahl (I)...	Benzo-4.5 sulfo-4'	2 aq; rouge vermillon	{ rouge vermillon F 322-324°

(2) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 308.

Le benzo-4.5 sulfo-1' isatine ne se forme pas lorsqu'on traite l'acide 2-8 par le mésoxalate d'éthyle par suite sans doute de l'encombrement spatial dû au groupe SO_3H .

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques anomalies du spectre infrarouge des dicétones 1.4.* Note de MM. MARCEL FÉTIZON, HUBERT FRITEL et PIERRE BARANGER, présentée par M. Jacques Tréfouel.

Le spectre infrarouge de l'acétonylacétone et de quelques dicétones 1.4 a été examiné; ses anomalies sont interprétées.

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet de l'acétonylacétone a été déterminé par plusieurs auteurs ⁽¹⁾, ⁽²⁾. J. Bielecki et V. Henri trouvent un premier maximum à 270,8 m μ , et un second « vers les plus courtes longueurs d'onde ». Leurs résultats sont confirmés par Ley et Arends ⁽⁴⁾. Par contre, P. Ramart-Lucas ⁽⁵⁾, déterminant le spectre ultraviolet du dipropionyléthane (octanedione-3.6), cristallisé, donc obtenu à l'état de très grande pureté, ne trouve qu'un seul maximum à 270 m μ . Pour expliquer le comportement « anormal » de l'acétonylacétone vis-à-vis de l'absorption ultraviolette, V. Henri ⁽⁶⁾ suggère, avec beaucoup de prudence, l'existence d'une forme tautomère, dont il ne précise d'ailleurs pas la structure.

Or, la réfraction moléculaire ⁽⁷⁾ et le spectre Raman ⁽⁸⁾, ⁽⁹⁾ indiquent l'existence d'une forme dicétonique vraie. Toutefois, les constantes physiques, et plus particulièrement l'indice de réfraction, varient dans une large mesure d'un auteur à l'autre : les valeurs extrêmes relevées sont n_D^{20} 1,4232 ⁽¹⁰⁾ et 1,435 ⁽⁸⁾.

Ces résultats étant discordants, nous avons déterminé le spectre infrarouge de l'acétonylacétone, afin de chercher à mettre en évidence soit l'existence d'une forme tautomère, soit la présence d'une ou plusieurs impuretés tenaces, qu'on ne pourrait pas éliminer par distillations répétées.

⁽¹⁾ Baly et Desch, *J. Chem. Soc.*, 87, 1905, p. 781.

⁽²⁾ Stewart et Baly, *J. Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 489.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1322; 158, 1914, p. 1023; *Ber.*, 48, 1913, p. 3640; *Ber.*, 47, 1914, p. 1712.

⁽⁴⁾ *Z. Phys. Chem.*, B, 12, 1931, p. 132; *Zentr.*, 1, 1931, p. 3654.

⁽⁵⁾ Grignard, *Traité de Chimie organique*, II, Paris, 1936, p. 127.

⁽⁶⁾ *Ber.*, 46, 1913, p. 3640.

⁽⁷⁾ Eykman, *Ber.*, 25, 1892, p. 3074; Brühl, *J. prakt. Ch.*, 50, 1894, p. 144; Gray, *J. Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 681; Clarke, *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 1804.

⁽⁸⁾ Kohlrausch, *Ber.*, 66, 1933, p. 1369.

⁽⁹⁾ Taro Hayashi, *Bl. Inst. Phys. Chem. Res.*, 21, 1933, p. 579.

⁽¹⁰⁾ Gray, *J. Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 681.

L'acétonylacétone utilisée était de la qualité pure Eastman-Kodak. On l'a mélangée avec deux fois son volume de tétrachlorure de carbone pur, distillé le solvant, et rectifié le résidu (E_{25} 85-86°). Toute trace d'humidité étant ainsi écartée (le spectre du produit initial possède des bandes de OH), on distille trois fois le cœur de cette fraction avec une colonne de 20 plateaux théoriques. La fraction E_{26} 89°,1-89°,3 a été retenue, et considérée comme pure. Ses autres constantes physiques sont les suivantes : $n_D^{19,5}$ 1,4267; d_4^{20} 0,9740; γ^{19} = 35,0 dyne/cm (Lecomte du Nouy). Le parachor, calculé en négligeant la densité de vapeur devant celle du liquide, est $P = 270,2$ valeur inférieure à celle calculée en admettant une forme dicétonique vraie ⁽¹¹⁾ : $P = 287,2$. Le spectre ultraviolet présente deux maxima : $\lambda_m = 270 \text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 1,49$) et $\lambda_m = 225 \text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 2,60$). V. Henri indique $\lambda_m = 270,4$ ($\log \varepsilon = 2,09$) P. Ramart indique pour l'octanedione : $\lambda_m = 270 \text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 1,51$).

Le spectre infrarouge a été déterminé avec un appareil double faisceau Baird. Outre les bandes normalement attendues, on observe une bande très fine à 1621 cm^{-1} et deux bandes voisines, l'une fine à 3424 cm^{-1} , l'autre large et un peu moins intense à 3520 cm^{-1} . Ces trois bandes, et plus particulièrement les deux dernières, se manifestent régulièrement dans le spectre des dicétones liquides suivantes : heptanedione-2.5, octanedione-2.5, nonanedione-2.5, 2-méthylheptanedione-3.6, 3-*n*-propylhexanedione-2.5, 3-éthylhexanedione-2.5, 2-acétonylcyclohexanone. Elles sont absentes dans le cas des dicétones cristallisées : cyclohexanedione-1.4, 2-phénylcyclohexanone, 1-*p*-tolylpentanedione-2.5, (en solution dans le tétrachlorure de carbone). La présence de ce dernier solvant n'affecte pas d'ailleurs la position de ces trois bandes dans le cas de l'acétonylacétone : elles demeurent visibles à la concentration de 1 % (épaisseur 0,9 mm).

Comme la bande d'absorption à $225 \text{ m}\mu$ correspond exactement à celle de la 3-méthylcyclopenténone ⁽¹²⁾, nous avons préparé cette dernière substance, et déterminé son spectre infrarouge : il présente une bande étroite et intense à 1621 cm^{-1} . Le mélange d'acétonylacétone et de méthylcyclopenténone donne un spectre où on n'observe qu'une seule bande étroite à 1621 cm^{-1} .

Nous concluons donc que l'acétonylacétone distillée, dite pure, qui a servi jusqu'à maintenant à la détermination des constantes physiques, contient simultanément :

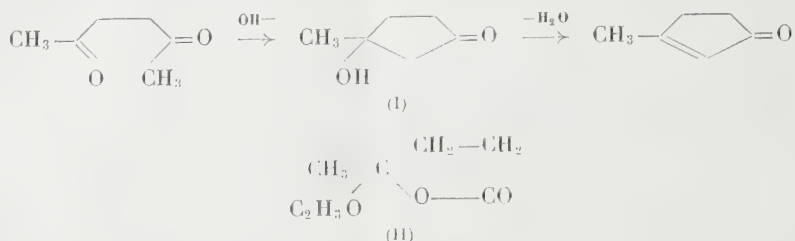
a. le cétol (I), produit de cyclisation de l'acétonylacétone. Il est possible que l'alcalinité du verre suffise à catalyser cette dernière réaction. L'existence de ce cétol explique la présence des bandes à 3424 cm^{-1} et 3520 cm^{-1} .

b. la 3-méthylcyclopenténone, produit de déshydratation du cétol (I).

⁽¹¹⁾ WEISSBERGER, *Phys. meth. of Org. Chem.*, 1, 1949, p. 418.

⁽¹²⁾ R. M. ACHESON et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1127.

Cette déshydratation, particulièrement aisée, puisque le groupe OH est tertiaire et en β d'un carbonyle, peut s'effectuer lors de la distillation.



L'existence de cétoles tels que (I) apparaît comme un phénomène général, au moins quand la cyclisation est possible.

La présence de tels corps est à mettre en parallèle avec celle des pseudo-esters lévuliques (II), signalée à plusieurs reprises ⁽¹³⁾.

GÉOLOGIE. — *Contribution à l'étude du Quaternaire lacustre au Sud-Est de Konya (Turquie)*. Note (*) de M^{me} ERNEST CHAPUT et M. ENVER ALTINLI, présentée par M. Charles Jacob.

Le régime lacustre, installé en Anatolie dès le Miocène, a continué, avec une très grande ampleur, pendant le Pliocène, puis s'est manifesté au Quaternaire en laissant sur le plateau central anatolien un revêtement sédimentaire presque partout fossilifère. Un voyage dans la région de Konya nous a permis d'étudier la faune résiduelle d'un ancien lac quaternaire.

A l'Est-Sud-Est de Konya, à 60 km à peu près à vol d'oiseau de cette ville, à l'altitude de 850 m environ, est situé le village de Büyükaşlama entièrement construit sur des dépôts épais de sables marneux fins, blancs, plus ou moins cimentés, à petits cailloux roulés. L'affleurement, sur toute son étendue, est très fossilifère. Une fouille de 1 m de profondeur faite près de la mosquée, au centre du village, nous a fourni une faune identique à celle recueillie à la surface du sol. L'élément dominant de cette faune est constitué par des *Dreissensia* parmi lesquelles nous avons reconnu : *Dreissensia polymorpha* Pallas, *Dr. polymorpha* var. *angustiformis* Kolesnikov, *Dr. buldurensis* d'Archiac, *Dr. buldurensis* var. *unguiformis* Andrusow. Des Gastropodes les accompagnent : *Hydrobia* (*Parahydrobia*) cf. *Cazioti* Cossmann trouvée en assez grande abondance. Cette espèce diffère de l'espèce vivant dans les lacs actuels de la région par la forme du

(13) D. P. LANGLAIS et H. WOLFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2624-2626.

(*) Séance du 21 juin 1954.

péristome, la taille un peu plus grande et la convexité plus forte des tours; nous la rapprochons de l'espèce du Quaternaire algérien. *Valvata piscinalis* Müller. Des Ostracodes de très petite taille (0,80 mm de longueur) pullulent dans les sables. Ils représentent une seule espèce : *Cytherella Konyensis* sp. nov.

L'important bassin néogène de Konya est une dépression tectonique dont la plus grande partie enserrait, au Quaternaire, des cuvettes également tectoniques, plus jeunes, occupées par des lacs étendus, profonds, permanents, parfois sans émissaire tel celui qui fait l'objet de cette étude. L'emplacement ancien de ces lacs est limité presque partout par de petites collines ou des talus plus ou moins élevés, pratiquement horizontaux, terrasses indiquant un régime variable, mais puissant, d'eaux abondantes. Le dessèchement est le résultat de la diminution considérable des précipitations atmosphériques survenue à la fin du Quaternaire dans cette région. Cette modification du régime du climat était primordiale dans le cas des lacs sans drainage. Le marais dit de « Hotamiş » sur le bord duquel se trouve le village de Büyükaşlama est donc le dernier résidu d'un lac quaternaire; c'est actuellement un marécage plus ou moins temporaire obéissant encore aux brusques variations climatiques du pays.

GÉOLOGIE. — *Découverte de la série paléozoïque sur la bordure occidentale du massif de l'Aïr (Sahara méridional)*. Note de MM. **FRANÇOIS JOULIA** et **ALBERT F. DE LAPPARENT**, présentée par M. Charles Jacob.

Les formations cristallines de l'Aïr, considérées comme précambriennes, sont bordées à l'Ouest par la plaine du Tamesna, que l'on pensait formée entièrement par le « Continental intercalaire ». En réalité, la zone d'articulation de ces deux régions était jusqu'ici pratiquement inconnue des géologues.

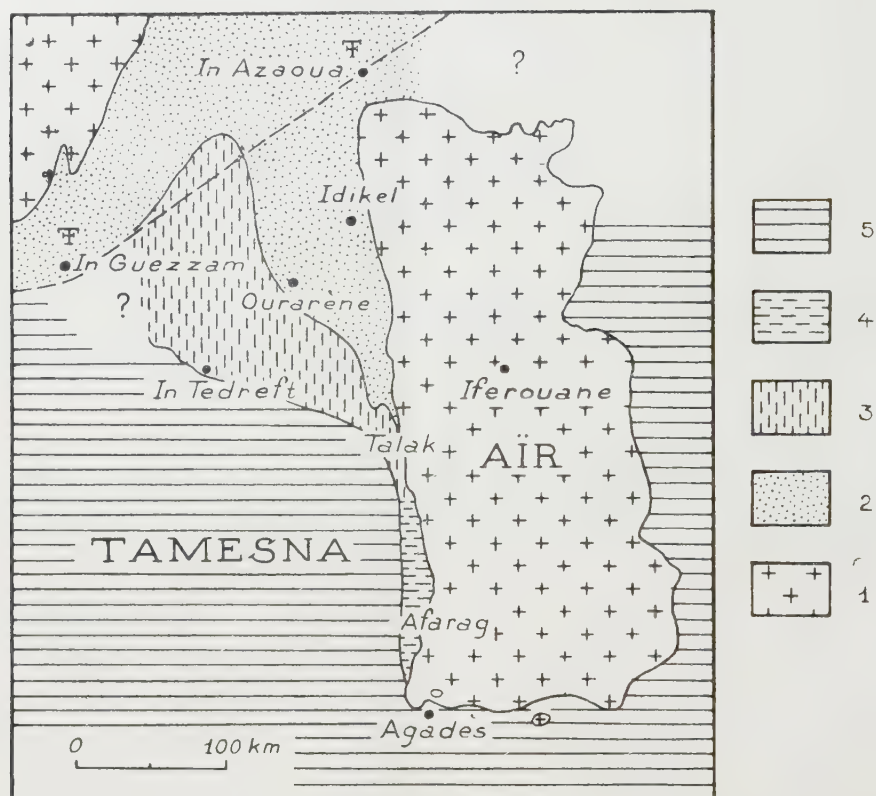
Pourtant, l'existence de terrains anciens pouvant s'étendre entre le Continental intercalaire et le Précambrien était posée depuis que Chudeau avait signalé en 1913 la récolte de fossiles carbonifères à In Tedreft par le Capitaine Cortier. La réalité même de ce gisement était cependant mise en doute, lorsque l'un de nous (F. J.) découvrit en 1953, d'une part des calcaires à *Productus* indiquant le Dinantien marin au Sud d'Ourarène, d'autre part un gisement de Végétaux dinantiens dans les grès continentaux d'Afarag.

Une tournée commune nous amena alors en janvier 1954 à reconnaître toute la série paléozoïque saharienne sur la bordure occidentale de l'Aïr (*figure*).

Un premier ensemble de reliefs gréseux, formant un véritable *tassili* insoupçonné jusqu'ici, comprend, sur le parallèle d'Iferouane où nous l'avons découvert : 50 m de grès inférieurs; 20 m de schistes rouges et grès fins en plaquettes, donnant des cols et des dépressions; 40 m de grès grossiers à dragées de quartz.

La comparaison avec la série primaire d'In Guezzam montre une grande similitude des

faciès, ce qui permet d'attribuer les grès inférieurs au Cambro-Ordovicien, les schistes rouges au Gothlandien, les grès à dragées au Dévonien probablement non marin. On notera seulement quelques particularités : la faible épaisseur des grès inférieurs, 50 contre 150 m à In Guezzam; l'absence de Graptolites, que nous avons jusqu'ici cherchés en vain dans les plaquettes pourtant très semblables à celles qui se montrent fossilifères au Nord d'In Guezzam et au Nord d'In Azaoua; l'ensablement du Gothlandien, qui comporte des grès rouges et des conglomérats intercalés dans les schistes, avec de nombreuses et rapides variations de faciès.



Nouvelle esquisse géologique des régions de l'Aïr et du Tamesna. — 1 : Précambrien; 2 : Paléozoïque inférieur; 3 : Dinantien marin; 4 : Dinantien continental; 5 : Continental intercalaire.

Cette série se développe vers le Nord, fortement plissée en anticlinaux avec couches redressées à la verticale et parfois faillées. Elle s'étend jusqu'à Idikel où elle devient plus épaisse et se relie plus loin encore au Tassili-Oua-n'Ahaggar, connu d'In Guezzam à In Azaoua.

Une série plus récente forme une deuxième bande de terrain à l'Ouest de la première, donnant lieu à un *ténéré* qui se prolonge dans la plaine du Talak. Il s'agit de Dinantien, où les *Productus*, les *Spirifer* et les restes de Poissons sont abondants. La répartition des faciès est significative. Entre In Tedreft et Ourarène, se développent des calcaires blancs franchement marins, comparables à ceux du Sahara septentrional. A l'entrée du Talak, on a des marnes verdâtres avec grès et seulement des lentilles calcaires parfois à structure cone-in-cone. A la pointe sud du Talak, le golfe tendait à s'ensabler : les grès prédominent,

contenant encore des *Productus*. Mais on est là proche d'une plage, à la limite méridionale atteinte par la mer. Plus au Sud, en effet, la série passe latéralement à des grès continentaux avec débris de végétaux et ce sont ces mêmes grès qui renferment le riche gisement à flore dinantienne du Kori d'Afarag.

Le Dinantien, tant marin que continental, déborde le Dévonien et transgresse sur le Précambrien dans le Talak : il est probable que des mouvements post-dévonien et anté-carbonifères pourront être mis en évidence dans cette région. En outre, ce Dinantien est lui-même plissé en anticlinaux avec des pendages atteignant 40 et 50°, ce qui révèle l'extension jusqu'ici des plissements hercyniens.

Le « Continental intercalaire » d'âge crétacé forme le reg du Tamesna à l'Ouest des deux bandes précédentes. Non sans peine au début, nous sommes parvenus maintenant à bien distinguer ces diverses séries gréseuses. Les grès du Techili, par exemple, sont franchement discordants sur le Dinantien marin ; ils sont eux-mêmes légèrement relevés sur les bords. Dans la région de Tizzigueur, en aval du Kori d'Afarag, le « Continental intercalaire » débute par un conglomérat parfois puissant et des grès où nous avons trouvé, dès les premiers mètres, des bois silicifiés, puis, un peu plus haut, des troncs d'arbres de 5 et 7 m ; il est là tantôt concordant, tantôt discordant sur le Dinantien continental.

A la pointe Sud-Ouest et au Sud de l'Aïr, le « Continental intercalaire » vient recouvrir directement le cristallin, ennoyant de vieux reliefs granitiques, comme en témoigne par exemple le lambeau isolé d'Azal à 14 km au Nord-Nord-Est d'Agadès.

Ajoutons cette remarque que l'existence de terrains paléozoïques présentant des structures plissées, au-dessous du « Continental intercalaire » argilo-gréseux discordant, devra retenir l'attention. Elle révèle, malgré de moindres épaisseurs et des faciès un peu différents, des analogies inattendues avec le Sahara septentrional.

PETROGRAPHIE. — *Sur la formation des grès de plage ou « beachrock » en Mer Rouge.* Note (*) de M. WLADIMIR NESTEROFF, présentée par M. Charles Jacob.

Lors de la campagne de l'hiver 1951-1952 de la *Calypso* en Mer Rouge, j'ai eu l'occasion de recueillir de nombreux échantillons de grès de plage ou « beachrock ». Ces formations sont bien connues par les monographies variées qui nous les ont présentées ⁽¹⁾. Les échantillons de Mer Rouge ne diffèrent pas sensiblement de ces exemples classiques.

Dans les mers chaudes, les sables calcaires de plage sont consolidés par un ciment calcaire. Les grès ainsi formés se présentent en grande dalles à la limite de l'eau. De nombreux auteurs se sont penchés sur l'origine du « beachrock ». La plupart invoquent des phénomènes *physicochimiques*. Des dépôts de CO₂ Ca se produiraient sous les effets combinés des variations thermiques, de l'évaporation et de certaines propriétés de l'état pelliculaire des eaux mouillant les

(*) Séance du 21 juin 1954.

(1) R. N. GINSBURG, *J. Sed. Petrology*, 23, 1953, p. 85-92.

sables ⁽¹⁾. D'autres auteurs préfèrent des explications faisant intervenir la matière organique ou les êtres vivants ⁽²⁾.

L'observation microscopique des échantillons de Mer Rouge montre des débris calcaires roulés (pseudo-oolithes) entourés d'une mince coque brune. La cimentation entre les grains est réalisée par de fines aiguilles d'aragonite qui s'organisent dans les vides laissés par les débris et perpendiculairement à ceux-ci. On peut trouver tous les stades de cimentation et j'ai examiné une série de roches à des stades divers de consolidation.

Tout au début, lorsque le sable de plage vient seulement d'être figé, l'examen à la loupe binoculaire révèle un encroûtement de tous ces grains par un dépôt calcaire. Des lames minces, au microscope polarisant, ne montrent cependant pas encore de cristaux cimentant les grains. La première consolidation du beachrock se fait donc par un dépôt de CO_3Ca amorphe. Une décalcification avec coloration au bleu coton ⁽³⁾ révèle un substratum organique dans ce premier dépôt de CO_3Ca .

Dans des roches plus évoluées, c'est-à-dire mieux cimentées, on voit se développer un ciment d'aiguilles d'aragonite. Ces aiguilles s'individualisent à partir du premier dépôt de CO_3Ca amorphe et s'orientent perpendiculairement aux grains de sable, au contact de ceux-ci. Elles ont une existence assez éphémère. On les voit, dans beaucoup d'échantillons, se recristalliser en rhomboèdres de calcite.

La partie du ciment formée de cristaux (aiguilles ou rhomboèdres) ne présente pas de substratum organique. Les phénomènes de cristallisation dans le ciment se produisent avec élimination de la trame organique.

De même des phénomènes de recristallisation dans les grains (pseudo-oolithes), en même temps qu'ils transforment l'aragonite primitive de ceux-ci en calcite, éliminent la matière organique. Nous assistons ici au début d'une évolution qui touche la plupart des roches calcaires. Ces roches, formées d'éléments détritiques à substratum (c'est-à-dire à partir d'une production animale calcaire), évoluent vers des calcaires cristallins dont les cristaux ont éliminé leur substratum. Au bout de cette évolution, nous trouvons des cristaux de calcite purs sans substratum organique.

La présence d'un substratum organique dans le premier ciment de calcaire amorphe indique que ce dépôt a été formé avec intervention d'êtres vivants ⁽⁴⁾. Je suis donc conduit à attribuer la formation du beachrock à l'activité d'organismes vivants. Le sable des plages est cimenté par un dépôt de calcaire amorphe. Ce dépôt serait lié au métabolisme de microorganismes (Bactéries ?) pullulant dans ces sables. Ultérieurement une cristallisation affecte ce ciment amorphe et masque les phénomènes.

Remarquons que ces dépôts ne se produisent que dans la zone intercotidale et dans des eaux chaudes. Ces conditions doivent être nécessaires aux organismes incriminés.

Je conclurai en attribuant la formation du « beachrock » en Mer Rouge à l'activité de microorganismes.

⁽²⁾ R. A. DALY, *Washington Carnegie Publication*, n° 340, 1924, p. 93-143.

⁽³⁾ W. NESTEROFF, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 709.

⁽⁴⁾ W. WOODLAND, *Quart. J. Micros. Sc.*, 49, 1905, p. 553-556; G. RANSON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1485.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Élaboration de substances de croissance par les tissus de Topinambour cultivés in vitro*. Note(*) de MM. **ULRICH SCHOEN** et **GEORGES MOREL**, présentée par M. Raoul Combes.

L'acide indole-acétique et le 2.4-D. agissent sur les tissus de Topinambour en produisant la formation de deux substances de croissance nouvelles.

On sait, depuis les travaux de Z. Kulescha (¹) que le parenchyme vasculaire du tubercule de la plupart des variétés de Topinambour ne renferme que des quantités négligeables de substances de croissance pendant la période de repos. J. Besset (²) a d'autre part montré que, lorsqu'on cultive ces tissus *in vitro* en présence d'une substance excito-formatrice telle que le 2.4-dichlorophénoxy-acétique (2.4-D.) ou l'acide naphtoxyacétique ils se mettent à élaborer une substance active sur le test de courbure du coléoptile d'avoine. L'activité observée dans les extraits de parenchyme ne peut pas être due à une pénétration de ces substances à l'intérieur du tissu, puisque aucune de celles-ci n'est active sur le test de courbure.

Nous avons entrepris de rechercher la nature de cette substance élaborée par le Topinambour sous l'action du 2.4-D. et de l'acide indole-acétique.

Pour cela des fragments de tubercule de la variété « Fuseau rouge » ont été ensemencés au mois de février sur des milieux renfermant d'une part de l'acide indole-acétique, d'autre part du 2.4-D. à la concentration de 10^{-6} . Après 20 jours de culture ces tissus ont été extraits à l'éther suivant la technique de Van Overbeck, et l'extrait a été chromatographié sur papier Whatman n° 4 en utilisant comme solvant le mélange isopropanol + ammoniacque à 1 % dans l'eau 80 : 20 en volume. Les chromatogrammes une fois séchés étaient découpés en bandes de 0,5 à 2,5 cm suivant le cas et ces bandes éluées par l'eau dans des boîtes de Pétri où l'on effectuait ensuite la détermination de l'activité par le test d'élongation du coléoptile d'Avoine suivant la technique de Bentley (³).

Nous avons ainsi pu montrer que le Topinambour élabore, sous l'effet du 2.4-D et de l'acide indole-acétique, deux substances de croissance. L'une, que nous désignerons par X_1 , présente la plus forte activité, et a un Rf de 0,81 environ; l'autre X_2 , moins active, a un Rf de 0,55. Cherchant à caractériser ces substances, nous avons constaté que X_1 présente un caractère acide. Elle peut être extraite de la solution éthérée par une solution de bicarbonate N/10 et repasse ensuite dans l'éther après acidification. Par contre, X_2 est neutre. Dans les conditions où nous avons opéré, les Rf de ces deux substances sont

(*) Séance du 21 juin 1954.

(¹) *Thèse Sciences*, Paris, 1951.

(²) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2127.

(³) *J. Exp. Bot.*, 1, 1950, p. 201.

différents de ceux de l'acide indole-acétique, de l'indole-acétonitrile déjà isolés de diverses plantes et de l'acide indole-pyruvique récemment caractérisé par Stove et Thimann dans le Maïs (³).

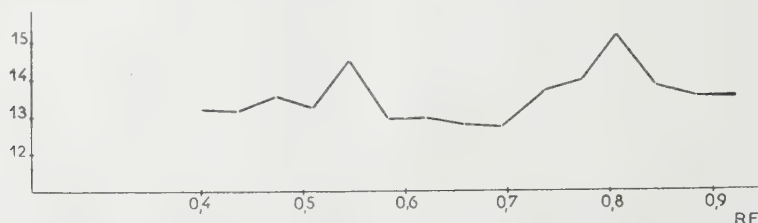


Diagramme indiquant la répartition de l'activité auxinique des extraits sur le chromatogramme. — On a porté en *abscisses* le Rf et en *ordonnées* l'élongation des coléoptiles.

On ne peut, par conséquent, les identifier à aucune des substances de croissance actuellement isolées des végétaux. Nous n'avons pu obtenir aucune réaction avec la paradiméthylaminobenzaldéhyde ni avec le réactif au chlorure ferrique qui permet de déceler 1 γ de composés indoliques soit que ces substances ne possèdent pas le noyau indole, soit que leur concentration soit trop faible.

Il se peut que le composé X₁ soit identique à l'une des substances caractérisées par Luckwill (²) dans la pomme et pour laquelle il indique un Rf de 0,83 bien que nous ne puissions l'affirmer avec certitude, ayant opéré dans des conditions différentes.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Alcaloïdes de la grande pervenche* (*Vinca major* L.).

Présence de réserpinine ou méthoxy 11 δ -yohimbine. Note de MM. MAURICE-MARIE JANOT et JEAN LE MEN, présentée par M. Marcel Delépine.

Si la petite pervenche (*Vinca minor* L.) très commune en France a déjà fait l'objet de recherches du point de vue des alcaloïdes, par contre, la grande pervenche (*V. major* L.), ne semble pas avoir été examinée. La présente Note démontre qu'elle renferme au moins deux alcaloïdes, l'un identique à la réserpinine extraite d'une Apocynacée indienne *Rauwolfia serpentina* Benth. et l'autre non identifié.

L'*Index Kewensis* considérant *Vinca pubescens* Urd. comme identique à *Vinca major* L., on pouvait se demander si les alcaloïdes extraits de cette dernière étaient identiques à ceux découverts en 1934 (¹) dans *V. pubescens* du littoral de la Mer Noire c'est-à-dire la vinine C₁₀H₂₆O₄N₂; F 211°,5; la pubescine C₂₀H₂₆O₄N₂; F 227° et un troisième alcaloïde fusible à 194°.

(²) *Nature*, 172, 1953, p. 764.

(³) *Nature*, 169, 1952, p. 375.

(¹) A. ORECHOFF, H. GUREWITCH et S. NORKINA, *Arch. Pharm.*, 272, 1934, p. 70.

Les deux alcaloïdes dont nous rapportons ici l'isolement sont différents.

Les plantes récoltées de février à juin proviennent soit de la région parisienne, soit de Normandie ou de Vendée. Les feuilles et rameaux séchés et pulvérisés sont lixiviés par l'alcool-acide acétique dilué. Après élimination de l'alcool par distillation, la solution filtrée acide est alcalinisée par l'ammoniaque puis extraite par l'éther et la solution étherée traitée selon le procédé classique. On isole ainsi les alcaloïdes totaux avec un rendement de 0,35 g/kg de plante sèche. L'ensemble alcaloïdique en solution dans le benzène est soumis à la chromatographie sur alumine. L'élution par le benzène, puis par l'éther permet d'isoler après nouvelle purification chromatographique et sublimation dans le vide au moins deux alcaloïdes cristallisés et définis.

Le premier formé de prismes incolores $F\ 242^\circ$; $[\alpha]_D -109 \pm 4^\circ$ ($c = 0,5$, pyridine); trouvé %, C 69,1; H 6,85; N 7,5; OCH_3 15,4; H mobile 0,25; $C_{22}H_{26}O_4N_2$ calculé %, C 69,09; H 6,85; N 7,33; 2 OCH_3 16,2; 1 H mobile 0,26.

Le spectre ultraviolet dans l'éthanol (max. : $\lambda_{m\mu}$ 229, $\log \epsilon$ 4,58; $\lambda_{m\mu}$ 299, $\log \epsilon$ 3,74; point d'inflexion $\lambda_{m\mu}$ 250, $\log \epsilon$ 4,02) rappelle celui de la δ -yohimbine ⁽²⁾ déplacé vers les grandes longueurs d'onde, comme cela se produit lorsqu'un groupement OCH_3 se trouve sur le cycle benzénique de l'enchaînement indolique en position 6, c'est-à-dire en position 11, selon la numérotation du système polycyclique de la série yohimbique.

Le spectre infrarouge pris sur la substance en suspension dans le nujol, montre la bande NH, et près de 6μ les deux bandes caractéristiques de l'enchaînement ⁽³⁾ $H_3COOC-C=C-OR$, à 1627 cm^{-1} et 1575 cm^{-1} une fonction oxygénée sur le cycle benzénique, à 9μ le groupement $-C-O-C-$ et à 820 cm^{-1} et 830 cm^{-1} les bandes du benzène trisubstitué non symétrique.

Toutes les analyses précédentes ainsi que les constantes sont extrêmement voisines et les spectres identiques à ceux décrits pour la réserpinine ⁽⁴⁾ ou alcaloïde C de A. Hofmann ⁽⁵⁾, également isolé sous le nom de substance I ⁽⁶⁾ à partir de *Rauwolfia serpentina* Benth. et dont la structure a été parfaitement identifiée à celle d'une méthoxy-11 δ -yohimbine ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾, ⁽⁷⁾.

On peut conclure que l'alcaloïde de *Vinca major* L. fusible à 242° et qui présente de plus la réaction colorée de Keller est de la réserpinine ou méthoxy-11 δ -yohimbine.

Le deuxième alcaloïde, élué par l'éther, représente le quarantième du poids

⁽²⁾ R. GOUTAREL et A. LE HIR, *Bull. Soc. chim.*, **18**, 1951, p. 909.

⁽³⁾ M.-M. JANOT et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim.*, **18**, 1951, p. 588.

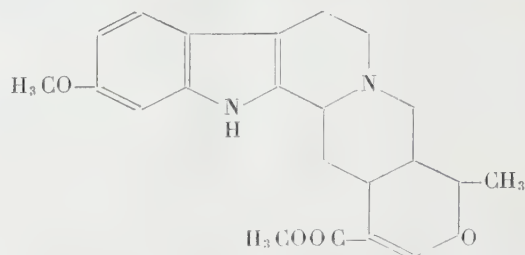
⁽⁴⁾ E. SCHLITTLER, H. SANER et J. M. MULLER, *Experientia*, **10**, 1954, p. 133.

⁽⁵⁾ A. HOFMANN, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 1954, p. 849.

⁽⁶⁾ A. POPELAK, H. SPINGLER et F. KAISER, *Naturwiss.*, **40**, 1953, p. 625.

⁽⁷⁾ F. L. WEISENBORN, M. MOORE et P. A. DIASSI, *Chem. Ind.*, 1954, p. 375.

des bases totales. Après recristallisation et sublimation il se présente sous la forme d'aiguilles incolores fusibles à 316° (bloc de Maquenne), N % 7,95.



Le spectre ultraviolet dans l'éthanol (max. $\lambda m\mu$ 240, $\log \varepsilon$ 4,31; $\lambda m\mu$ 310, $\log \varepsilon$ 3,73) s'apparente à celui de l'allo-tabernanthine⁽⁸⁾ et correspond à un chromophore hydroxy-6 indolique. Le chlorure ferrique donne une coloration orangée et l'alkaloïde est soluble dans la soude. Le peu de produit dont nous disposons ne nous permet pas, pour l'instant, de poursuivre son identification; peut-être est-il identique à la serpinine isolée tout dernièrement de *Rauwolfia serpentina* et dont seul le point de fusion 315° est indiqué⁽⁹⁾.

La présence certaine de réserpinine, alcaloïde d'une plante typiquement indienne, dans *Vinca major* L. croissant en France est très remarquable. C'est la première fois en effet que l'on isole un alcaloïde de la série yohimbique d'une plante spontanée en Europe; or on sait le rôle fondamental joué dans la chimie des alcaloïdes indoliques par l'enchaînement yohimbique, lui-même dérivé de celui tétracyclique de la corynanthéine, véritable plaque tournante biogénétique des alcaloïdes indoliques des Rubiacées, Apocynacées, Loganiacées⁽³⁾.

PÉDOLOGIE. — *Évolution et migration de la matière organique dans le sol; son influence sur la structure.* Note de MM. RENÉ BÉTRÉMIEUX et LUCIEN TURC, présentée par M. Albert Demolon.

Dans une Note récente⁽¹⁾, l'un de nous a montré l'influence de la fermentation des substances organiques sur la dynamique des éléments minéraux dans le sol en place. Sur ces mêmes essais, nous avons également étudié les modifications subies dans ces conditions par la matière organique du sol ainsi que par les propriétés structurales.

Outre la matière organique totale, nous avons considéré, d'une part, les matières solubles dans $\text{SO}_4\text{K}_2 \text{ N}/10$, d'autre part, les matières insolubles dans SO_4K_2 mais solubles dans une

⁽⁸⁾ R. GOUTAREL, *Thèse Doct. ès Sciences*, Paris, 1954.

⁽⁹⁾ A. CHATTERJEE et S. BOSE, *Experientia*, 10, 1954, p. 246.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2257.

solution de pyrophosphate de sodium à pH 7 ⁽²⁾; ces dernières ont été encore divisées en substances précipitables par les acides forts (acides humiques) et substances non précipitables (acides fulviques). Toutes ces fractions sont exprimées en C évalué suivant la méthode d'Anne ⁽³⁾. Par ailleurs, pour les essais effectués avec de la luzerne pulvérisée, la matière végétale résiduelle qui n'a pas contracté de liaison avec la matière minérale a été séparée du complexe organo-minéral par densité ⁽⁴⁾; ces deux fractions ont été ensuite étudiées comme indiqué ci-dessus.

a. Dans la couche 0-5 cm de l'horizon A ($C_{\text{initial}} = 14,2\%$), soumis à la fermentation du glucose, on constate une augmentation de 50 % du taux de matières organiques totales (+ 7,5%) portant à peu près également sur les trois fractions, insoluble, soluble dans SO_4K_2 , soluble dans le pyrophosphate. Dans la couche 5-10 cm, l'augmentation n'est que de 25 %, dont 1/10° dans la fraction insoluble, 3/10° dans la fraction soluble dans SO_4K_2 et 6/10° dans la fraction soluble dans le pyrophosphate. Le rapport $C_{\text{total}}/N_{\text{total}}$ est de 9,1-9,2; il n'a pratiquement pas varié. Dans l'ensemble, les matières organiques insolubles ont augmenté surtout dans la couche 0-5 cm (+ 20 %) tandis que les acides fulviques se sont accrus de 150 %, passant de 1,05 à 2,7%, et les acides humique de 75 %, passant de 1,1 à 1,85%, dans tout le cylindre.

b. Dans l'horizon B, pauvre en matières organiques totales ($C = 3,9\%$), la fermentation du glucose a provoqué une augmentation de celles-ci du même ordre que dans l'horizon A (7,9% dans la partie supérieure, 5,1% dans la partie inférieure). Bien que, de ce fait, la teneur en matières organiques totales ait été multipliée par 2 à 3, la couleur de la terre traitée ne la fait pas paraître plus humifère que la terre initiale. Le rapport $C_{\text{total}}/N_{\text{total}}$ s'est élevé de 7,8 à $10 \pm 0,5$.

Pour l'ensemble du cylindre, la fraction insoluble de la nouvelle matière organique représente 60 à 70 %, les acides fulviques et humiques 13 % seulement. Mais la teneur en acides fulviques est passée de 0,35 à 1%, tandis que celle des acides humiques ne progressait que très faiblement de 0,15 à 0,3%. Ainsi, en comparant avec l'horizon A, pour une même augmentation de la matière organique totale, il paraît s'être formé dans l'horizon B plus de matières insolubles et beaucoup moins d'acides humiques (de l'ordre du cinquième). Cette différence de comportement pourrait être attribuée au fait que les fermentations provoquent une attaque des matières organiques pré-existantes, amenant la libération des acides humiques mis en évidence par l'analyse. Ces conclusions rejoignent celles de F. E. Broadbent ⁽⁵⁾ qui a étudié la minéralisation de C et N organiques au moyen d'éléments marqués.

c. Dans les essais avec luzerne on ne retrouve, après six mois de ferment-

⁽²⁾ J. M. BREMNER et H. LEES, *J. Agric. Sc.*, 39, 1949, p. 274-279.

⁽³⁾ *Ann. Agro.*, 1945, p. 161-172.

⁽⁴⁾ S. HÉNIN et L. TURC, *C. R. Acad. Agric.*, 35, 1949, p. 41-43.

⁽⁵⁾ *Proc. S. S. S. Amer*, 12, 1948, p. 246.

tation, qu'une faible fraction de la matière végétale sous forme libre, séparable par densité : $1/8^{\circ}$ dans la couche 0-5, $1/17^{\circ}$ seulement dans la couche 5-10 très affouillée par la faune.

Près de $1/5^{\circ}$ de C et N apportés par la luzerne se retrouve fixé à la matière minérale, ce qui augmente la teneur en matière organique du complexe organo-minéral de 50 % environ. Son rapport C/N s'établit à 9,5 en moyenne contre 9,35 dans la terre initiale. Les acides fulviques et humiques fixés existent en parties à peu près égales et leur teneur a augmenté de 20 % environ. Au-dessous du cylindre, dans le sous-sol non remanié, on ne décèle de modification sensible dans aucune des fractions.

d. Après fermentation du glucose ou de la luzerne, les agrégats sont très nettement plus résistants à la destruction par l'eau que les témoins. Par la technique préconisée par Hénin ⁽⁶⁾, on met en évidence que cet accroissement de stabilité est dû à l'action protectrice de la matière organique nouvellement formée. Mais cet effet améliorant ne se manifeste avec la luzerne que dans le mélange du cylindre; il est nul juste au-dessous, dans le sous-sol. D'autre part, l'action stabilisante due à la fermentation du glucose a été aussi grande dans l'horizon A que celle due à la décomposition de la luzerne; elle est plus marquée encore dans l'horizon B resté cependant très pauvre en acides « humiques ».

L'apport d'une quantité importante de matière organique entraîne une augmentation de toutes les fractions organiques du sol. Ces accroissements peuvent provenir : — des produits de décomposition des matières introduites; — des produits de la dégradation activée des matières organiques préexistant dans le sol et déjà plus ou moins évoluées; — des corps de microorganismes et de leurs excréments. Pour une grande part, les nouvelles substances se fixent sur la matière minérale au voisinage même de leur point de formation. Elles augmentent alors beaucoup la stabilité de la structure peu protégée par la matière organique « ancienne » du sol; cette action protectrice ne paraît pas particulièrement liée à la production d'acides « humiques ».

PÉDOLOGIE. — *Nouveaux résultats concernant la préparation de minéraux argileux au laboratoire; synthèse de l'antigorite.* Note de MM. **STÉPHANE HENIN**, et **OLIVIER ROBICHET**, présentée par M. Albert Demolon.

Dans une série de travaux antérieurs ⁽¹⁾, ⁽²⁾, nous avons montré qu'il était possible de préparer des argiles au laboratoire en partant de solutions très diluées de leurs constituants (silicate de soude, chlorure ou acétate de magnésium).

⁽⁶⁾ *Plant and Soil*, 1, 1948, p. 167-178.

⁽¹⁾ S. HENIN et O. ROBICHET, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 517.

⁽²⁾ S. CAILLÈRE, S. HENIN et J. ESQUEVIN, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1724.

L'extension de ces résultats au milieu naturel pouvait soulever quelques objections puisque nous utilisions des corps mis en solution par des procédés chimiques énergiques qui pouvaient de ce fait se trouver dans un état différent de celui sous lequel ils se présentent dans la nature.

Nous avons donc utilisé des eaux de drainage provenant de cases lysimétriques remplies par les horizons A et B du sol de Versailles ⁽³⁾. 10 l environ de ces solutions « naturelles », préalablement bouillies et décantées, de manière à obtenir des solutions parfaitement limpides, ont été concentrées sur bain de sable dans des béciers de 2 l couverts par un verre de montre afin de limiter la vitesse de l'évaporation. Leur température s'est trouvée maintenue entre celle du laboratoire et 90° pendant toute la durée de l'expérience. Nous avons pu recueillir de cette façon, souvent collés à la paroi verticale du bécier, quelques décigrammes de montmorillonite.

Ainsi, il est établi que même les solutions du sol peuvent donner naissance à des minéraux argileux et qu'une température de 90° reste encore suffisante pour obtenir ce résultat. Rappelons que les synthèses réalisées jusqu'à présent avaient été effectuées à l'ébullition.

Au cours de nos travaux antérieurs nous avons toujours préparé des minéraux à deux couches de silice, montmorillonite ou mica. L'abaissement du pH au-dessous de 7,5 conduit à la formation d'hydroxydes ou d'oxydes. Il était apparu au cours de ces recherches qu'en opérant en présence d'électrolyte (NaCl ou KCl) à des concentrations relativement élevées (50 g/l ou plus) la silice avait tendance à se fixer beaucoup plus énergiquement. Afin d'obtenir des antigorites, nous avons travaillé à $\text{pH} \geq 7,0$ en faisant écouler 25 cm³ par 24 h d'une solution très diluée de silicate et d'aluminate de sodium (6 mg SiO₂/l et Si/Al = 2,5) dans 2 l d'eau contenant 100 g de NaCl, 10 g de Mg Cl₂ et 2 g de CaCl₂. Au cours de l'opération le pH tend à baisser et l'addition renouvelée de quantités relativement importantes de soude (5 à 15 cm³ de NaOH N par jour) n'élève que momentanément le pH vers 8,5. Dans ces conditions, nous avons obtenu en dix jours 4 g de substance. Le produit recueilli est une antigorite associée à des impuretés colloïdales. La teneur en silice de la substance préparée, calcinée à 1000°, est de 60 %. Non seulement le diagramme de rayons X est celui de l'antigorite mais il n'est pas modifié par chauffage du produit à 350°. La courbe d'analyse thermique est également celle de ce minéral et si la courbe thermo-pondérale présente bien un départ d'eau hygroscopique de 10 % attribuable aux produits colloïdaux elle met également en évidence une perte de poids d'environ 10,5 %

(3) Pour la composition de ces solutions consulter : A. DEMOLON et E. M. BASTISSE, *Étude lysimétriques appliquées à l'agronomie*, 1 vol., Imprimerie Nationale, Paris, 1942.

entre 400 et 650°. Il est donc très vraisemblable que nous avons à faire à une antigorite.

Mais la conclusion essentielle de cette expérience est que la silice du produit phylliteux obtenu a été en majorité empruntée au verre pyrex du ballon dans lequel l'opération a été réalisée, l'apport de la silice par la solution coulante étant minime (2 mg de SiO_2 , contre 2 g de silice dans le produit).

Par conséquent, non seulement nous avons montré la possibilité d'obtenir des phyllites à partir de solutions artificielles ou naturelles, mais encore, en se plaçant dans des conditions convenables, celle de préparer des minéraux argileux par attaque de silicates solides. On peut donc entreprendre une étude expérimentale de la transformation directe des minéraux en silicates phylliteux. Il convient d'ajouter que la vitesse de formation est alors considérablement accélérée.

Afin de confirmer les possibilités qu'offre cette nouvelle méthode de synthèse nous avons mis au contact de la même solution saline que précédemment des fragments de roche granitique en soumettant l'ensemble soit à une ébullition constante, soit à des alternatives d'humectations et de dessiccations comme dans des expériences antérieures ⁽³⁾, ⁽⁴⁾. Nous avons alors constaté une dislocation rapide de la roche qui a fourni en quelques jours des fractions notables d'éléments sableux et une petite quantité de montmorillonite. Ce dernier fait confirme l'efficacité de la méthode utilisée et l'ensemble de ces résultats semble ouvrir de larges perspectives pour l'étude expérimentale de la diagénèse.

PHYSIOLOGIE. — *Effet de l'adrénaline sur la production calorique de 24 h du Lapin*. Note de MM. THÉOPHILE CAHN et JACQUES HOUGET, présentée par M. André Mayer.

On montre que l'adrénaline peut en partie être responsable de l'augmentation des échanges provoqués par l'alimentation.

Nous avons observé antérieurement que l'alimentation amène chez le Lapin une production calorique de 24 h dépassant de 25 à 40 % celle de l'animal à jeun ⁽¹⁾ et nous cherchons depuis à connaître la part que les différentes hormones jouent dans ce phénomène. Nous avons montré d'abord que l'insuline peut intervenir dans cette stimulation mais d'une manière réduite ⁽²⁾. Nous examinons ici le rôle possible de l'adrénaline.

⁽¹⁾ S. CAILLÈRE, S. HENIN et P. BIROT, *Comptes rendus*, 234, 1954, p. 2104.

⁽²⁾ S. HENIN, O. ROBICHET et M.-J. DU ROUCHET, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1437.

⁽¹⁾ TH. CAHN et J. HOUGET, *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 115.

⁽²⁾ *Ibid.*, *J. Physiol.*, 43, 1953, p. 67 et 429.

Nous utilisons notre méthode de mesure des échanges où l'animal vit dans ses conditions habituelles et nous faisons deux mesures dans les 24 h : une portant sur 7 h permettant de connaître les répercussions immédiates des agents expérimentés, l'autre portant sur 17 h. Nous avons constaté qu'avec une alimentation fixe la production calorique du Lapin est remarquablement constante, les écarts d'un jour à l'autre sont de l'ordre de 1 à 2 % et nous pouvons interpréter avec sécurité des variations même faibles. Une série de déterminations préliminaires permet d'obtenir les valeurs témoins de chaque animal dans des conditions aussi identiques que possible aux conditions de l'expérience même.

Depuis les travaux de La Franca (1909) un grand nombre d'auteurs ont confirmé l'action stimulante de l'adrénaline sur les échanges. Les trois premières lignes du tableau sont des exemples de l'effet de 20 à 500 γ d'adrénaline par kg animal sur la production calorique de 24 h du Lapin à jeun ⁽³⁾. Les chiffres correspondant aux 7 h qui suivent l'administration de l'hormone vérifient; l'action stimulante de l'adrénaline (l'augmentation observée varie de 2 à 20 %) dans la période consécutive de 17 h l'effet a le plus souvent disparu et la production calorique totale de 24 h diffère des témoins, suivant l'importance de la dose, de 0 à 13 %. Les animaux étant à jeun et brûlant principalement des lipides, l'adrénaline ne produit pas de variation du quotient respiratoire.

restrictions des calories ingérées.	adrénaline (γ /kg).	variation de la production calorique (%).		Q. R. des 7 premières heures.	
		des 7 premières heures.	des 24 heures.	témoin.	adrénaline.
jeûneur	20	+ 7	+ 4		
»	40	+ 6,3	+ 6		
»	500	+ 17,3	+ 13		
0	20	— 10,2	+ 2	0,999	0,961
— 76	300	— 8,8	— 8	0,978	0,873
— 18	500	— 29	— 2	1,000	0,872

Les trois dernières lignes du tableau contiennent des exemples des résultats obtenus chez les lapins alimentés. L'effet semble très différent. On observe presque toujours, dans les heures qui suivent l'administration de l'hormone et quelle que soit la dose administrée, une diminution de la production calorique de l'animal qui oscille autour de 10 %, peut atteindre 30 % et ne se répercute que faiblement sur la production calorique de 24 h. On obtient ainsi ce résultat paradoxal que l'administration d'adrénaline augmente les échanges de Lapin à jeun et les diminue chez l'animal alimenté, ces variations étant partiellement compensées ultérieurement. Cette différence est due au fait que les animaux ayant reçu de l'adrénaline ne prennent pendant plusieurs heures que peu ou pas de nourriture et ceci est la cause de la diminution des échanges. L'augmentation compensatrice provient de l'absorption ultérieure d'une quantité

(3) Lapins mâles de race Zoo pesant de 3,5 à 4 kgs.

plus grande d'aliments (²). Les animaux ayant reçu de fortes doses d'adrénaline absorbent beaucoup moins de nourriture et pourtant leur production calorique de 24 h reste très proche de la normale; on peut en conclure que l'adrénaline provoque ici aussi une augmentation de la production calorique de 24 h. Nos chiffres montrent que l'adrénaline diminue régulièrement la valeur du quotient respiratoire même après absorption de quantités importantes de glucides. Cette action métabolique de l'adrénaline s'exerce soit en augmentant la participation des lipides aux combustions (⁴), soit en accélérant la transformation des lipides en glucides. Cette dernière possibilité est appuyée par l'hyperglycémie, la glucosurie et l'augmentation souvent considérable du glycogène hépatique (⁵) constatée chez les animaux ayant reçu de l'adrénaline.

Ainsi l'adrénaline, entraînant chez l'animal jeûneur une augmentation de la production calorique et maintenant chez l'animal alimenté une production normale malgré la restriction importante de l'ingestion alimentaire, doit être rangée parmi les hormones capables d'intervenir dans le mécanisme de stimulation des échanges que déclenche l'alimentation.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Étude des phosphatases chez le phasme* *Dixippus morosus* *après ablation des corpora allata*. Note de M^{lle} COLETTE L'HÉLIAS, présentée par M. Paul Portier.

L'étude des phosphates (¹) montrait que le phosphore minéral après ablation des *corpora allata* augmente dans le sang et les tissus de l'opéré. En même temps le phosphore organique diminue dans ceux-ci. Ces deux faits suggèrent une modification de l'action des phosphatases.

Ce dosage a été fait sur des tissus, desséchés à 60° ou frais et broyés, par la méthode de Berenblum et Chain, après digestion de 1 h à 37°, en présence d'un substrat au β -glycérophosphate de sodium, tamponné au véronal pour les phosphatases alcalines ou avec un mélange acétate de sodium-acide acétique pour les phosphatases acides. L'action enzymatique est arrêtée au bout de 1 h par un refroidissement brusque et l'addition d'acide trichloracétique.

Les phosphatases alcalines dans les tissus doublent approximativement pendant le cinquième stade chez les opérés. Alors que, chez les témoins le taux descend de 0,13 unités Bodansky à 0,05 et 0,03 durant la fin de

(¹) G. SCHAEFFER et A. POLLACK, *C. R. Soc. Biol.*, **127**, 1938, p. 1295; A. POLLACK, *Adrénaline et oxydation des lipides dans l'organisme*, Thèse de Strasbourg, 1938.

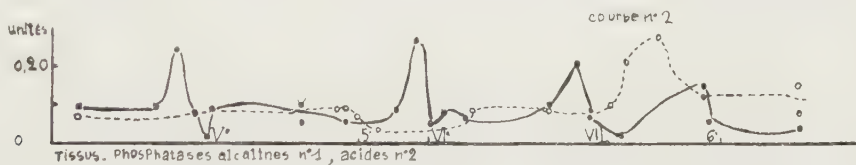
(⁵) C. F. CORI et G. T. CORI, *J. biol. Chem.*, **84**, 1929, p. 683; M. SAHYUN et J. M. LUCK, *J. biol. Chem.*, **85**, 1929, p. 1.

(¹) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 2352.

la croissance pour remonter à 0,15 U au début de l'état adulte, l'animal allatectomisé présente un maximum très accentué au commencement du cinquième stade à 0,29 U, il se maintient à 0,12 U (0,05 au cinquième et 0,03 au sixième stade chez le témoin). Il tombe à 0,07 U au moment de la sixième mue et remonte au sixième stade « adulte » à 0,15 U. A ce stade qui correspond à l'état adulte puisqu'il y a apparition des caractères sexuels secondaires, la perturbation causée dans le métabolisme par la disparition de l'hormone juvénile contenue dans les *corpora allata* s'atténue sensiblement, la courbe montre nettement que le taux des phosphatases alcalines redevient normal. Ce fait confirme donc l'hypothèse suggérée par l'évolution des phosphates. Il y a d'abord un ralentissement et un fléchissement du métabolisme, puis l'équilibre se rétablit sous l'influence d'un système compensateur hormonal ou enzymatique (courbe n° 1).



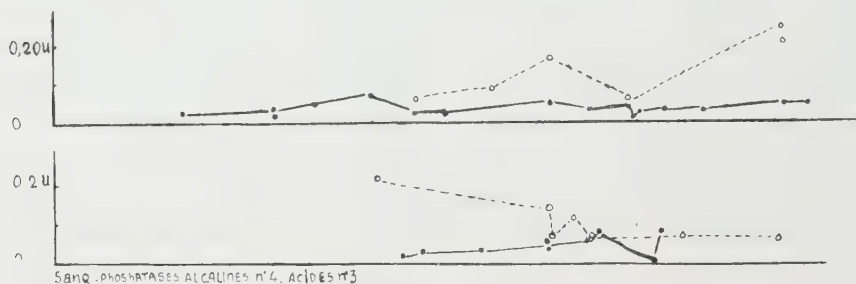
Les phosphatases acides présentent une activité oscillante. Entre chaque mue, la courbe montre un plateau à 0,10 U. Juste avant celle-ci, il y a une remontée brutale jusqu'à un maximum de 0,25 U, suivie d'une chute aussi brusque. Chez les opérés, par contre, la concentration en phosphatases acides se maintient entre 0,05 et 0,13 U. On remarque un seul maximum (0,27 U) (courbe n° 2).



Dans le sang, les phosphatases alcalines et acides présentent aussi une activité ondulante. Les premières oscillent de 0,007 U au moment de la mue à 0,06 U à la fin de l'intermue, les secondes de 0,02 à 0,055 U. Cette activité est aussi variable chez les opérés, mais nettement augmentée : pour les phosphatases acides de 0,06 à 0,25 U. Quant aux alcalines elles sont doublées (courbes n°s 3 et 4).

Il y a donc bien au cinquième stade chez l'opéré, une augmentation caractéristique des phosphatases alcalines, aussi bien dans les tissus que dans le sang qui explique l'absence de formation des esters phosphoriques d'hexoses, suivie d'une amorce de retour à la normale au sixième stade.

Les phosphatases acides dans les tissus ne présentent plus qu'un seul maximum, mais sont augmentées nettement dans le sang. L'étude histo-chimique de ces phosphatases montre chez les allatectomisés de 75 jours une augmentation très nette de celles-ci dans l'épithélium du tube digestif et des tubes de Malpighi qui se présentent, de plus, bourrés de phosphates en cours d'élimination. Est-ce que ce sont des phosphorylases qui auraient



pour rôle d'augmenter la synthèse des ferments jaunes ? Les phosphatases alcalines sont aussi plus abondantes dans les tissus où on les trouve normalement.

Une étude fractionnée du phosphore par la méthode de Schmidt-Thannhauser met en évidence une augmentation du phosphore minéral et une diminution du phosphore organique dans le filtrat trichloracétique. Le phosphore lipidique n'est pas modifié. Le phosphore désoxyribonucléique est trois fois plus abondant, le phosphore ribonucléique diminue d'un tiers, la proportion des phosphoprotéides, faible au cinquième stade, se rétablit vers le 107^e jour.

RADIOPHYSIOLOGIE. — *Perfectionnements en stati-densigraphie*. Note (*) de M. MAURICE MARCHAL et M^{me} MARIE-THÉRÈSE MARCHAL, présentée par M. René Leriche.

La Stati-Densigraphie enregistre la densité radiologique du poumon à l'état statique, grâce à une cellule photoélectrique ou à une chambre d'ionisation ⁽¹⁾.

Nous avons voulu perfectionner cette méthode de façon à permettre aussi l'enregistrement de la respiration à l'état dynamique, c'est-à-dire par exemple, pendant une épreuve d'inspiration ou d'expiration forcée.

(*) Séance du 21 juin 1954.

(1) M. MARCHAL, *Comptes rendus*, 228, 1954, p. 124.

De plus, alors que précédemment nous n'enregistrons que la densité locale du parenchyme pulmonaire exploré par la cellule photoélectrique par petites plages de 10 mm sur 5 mm, nous avons réalisé un dispositif permettant d'enregistrer à volonté, à l'aide d'une seule cellule, soit les deux champs pulmonaires simultanément, soit un seul. Dans une autre variante, on peut enregistrer simultanément les deux champs pulmonaires par deux cellules photoélectriques distinctes ou deux chambres d'ionisation séparées de façon à obtenir deux courbes : 1° une courbe caractéristique de la totalité du poumon droit et 2° une autre courbe, simultanée, caractéristique de la totalité du poumon gauche.

Nous ne décrivons que la solution photoélectrique.

Nous plaçons la cellule sensible non plus entre le malade et l'écran mais directement devant l'écran radioscopique en ayant soin de pratiquer un cache qui limite le champ exploré par les rayons X au poumon intéressé. Enfin, nous relierons les amplificateurs des cellules directement à un oscillographe dont le tube rémanent a un grand diamètre et permet un balayage lent.

La technique est la suivante :

Le malade étant derrière l'écran, nous choisissons un rayonnement de 50 à 60 kV. Nous enregistrons les variations lumineuses de l'écran sans aucun filtre, de façon à recueillir directement le 100 périodes lumineux. Celui-ci est visible sur le grand écran sous l'aspect d'une bande lumineuse dont la hauteur est proportionnelle à la quantité de rayons X que laisse passer le poumon du sujet. Nous demandons alors au malade de faire un effort expiratoire violent et nous obtenons ainsi une courbe enveloppe dont la pente est d'autant plus grande que l'expiration est plus rapide (type courbe de Tieffenau). De plus, nous demandons au malade de faire une inspiration violente de façon à obtenir une courbe inspiratoire du même genre, dont on puisse calculer la pente. Un dispositif photographique enregistre ces courbes grâce à la rémanence de l'écran. Enfin, un oscillographe asservi peut transmettre simultanément ces tracés à distance; ceux-ci seront identiques, à condition de choisir les mêmes constantes.

C'est grâce à ces modifications que la densigraphie « dynamique » peut être comparable aux épreuves classiques de la dynamique respiratoire. Celles-ci sont effectuées au moyen de sondes intrabronchiques lorsque l'on effectue une bronchospirographie.

La Stati-Densigraphie étant une méthode purement photoélectrique a le grand avantage : 1° de n'introduire aucune inertie (appareils des méthodes classiques); 2° de n'introduire aucun artefact tel que la mise sous tension du poumon examiné par suite de sa liaison avec le circuit des appareils enregistreurs.

Dans notre méthode, le sujet n'est relié par aucun élément matériel

aux inscripteurs électromagnétiques ou cathodiques. Il ne s'agit que de la modulation d'un rayonnement électromagnétique par l'élément biologique examiné selon les principes que nous avons définis pour la radio-physiologie.

Pour avoir une plus grande précision, nous ajoutons à ce dispositif, le système d'étalonnage suivant : pendant l'examen stati-densigraphique, le malade aspire l'air au moyen d'un spiromètre à cloche de Benedikt. Par un moyen électrique, nous enregistrons directement les mouvements de la cloche en réduction proportionnelle sur le film à côté du stati-densigramme. Le sujet aspire l'air de façon à n'obtenir que 1 cm de déplacement de la cloche. Nous enregistrons à ce moment précis le stati-densigramme global des deux poumons puis nous faisons aspirer à nouveau 203 cm³ d'air ce qui, dans l'appareil de Benedikt correspond à 1 cm de déplacement et nous enregistrons le deuxième stati-densigramme. Par des points successifs nous construisons ainsi une courbe volumétrique pour l'appareil de Benedikt et une courbe densimétrique pour le stati-densigraphe. La confrontation de ces deux courbes nous permet un étalonnage pour la valeur globale des deux poumons enregistrés simultanément par une seule cellule photoélectrique. Si la valeur globale est exacte nous pourrions en déduire les valeurs partielles des deux poumons par la comparaison de deux enregistrements stati-densigraphiques simultanés des deux poumons, enregistrés séparément par deux cellules photoélectriques distinctes avec le même rayonnement X. La somme des deux enregistrements séparés doit être égale à l'enregistrement global des deux poumons, ce qui n'est pas toujours le cas avec les méthodes broncho-spirométriques.

Il peut être utile parfois de comparer l'examen du sujet en position de face avec l'examen en position de profil, en particulier en vue de l'étalonnage du dispositif.

Il faut opérer avec un courant électrique très stabilisé à tous les échelons de la chaîne radiologique et stati-densigraphique, sans exception.

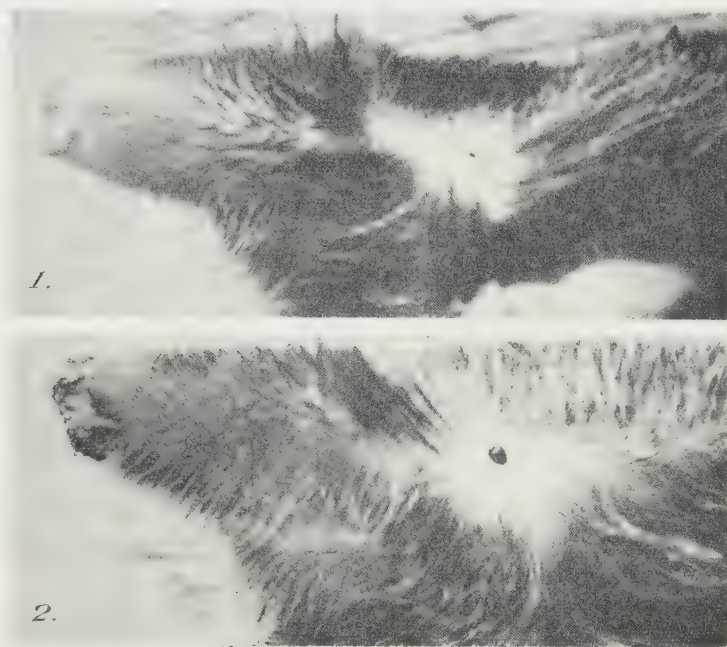
Ce perfectionnement permettant l'examen global d'un poumon ou des deux poumons simultanément, avec épreuve dynamique n'enlève rien à la Stati-Densigraphie avec petit champ limité, méthode qui reste indispensable pour l'examen de la capacité vitale *locale* du parenchyme pulmonaire.

ENDOCRINOLOGIE. — *Ouverture palpébrale et développement du globe oculaire sous l'action de la thyroxine chez la Taupe (Talpa europæa L.).* Note de M. JEAN TUSQUES, présentée par M. Christian Champy.

La mise en évidence du mécanisme thyroïdien de l'ouverture de la fente

palpébrale et du développement des glandes lacrymales chez le Rat ⁽¹⁾ m'a amené à rechercher chez la Taupe l'effet de la thyroxine sur l'appareil oculaire.

On sait que chez la Taupe l'œil est incomplètement développé et que la fente palpébrale est soit inexistante soit seulement légèrement ouverte.



Tête de *Talpa europæa*. — 1 : témoin; 2 : après administration de 4 mg de thyroxine en 14 jours.
Remarquer l'ouverture de la fente palpébrale et le développement du globe oculaire.

Chez *Talpa cæca* L. il n'y a pas de fente palpébrale. L'examen d'une cinquantaine d'exemplaires de *Talpa Europæa* L. m'a montré des variations individuelles qui ne sont pas signalées, à ma connaissance : certains individus n'ont pas du tout de fente palpébrale (comme *Talpa cæca*), d'autres ont une ouverture qui peut atteindre un diamètre maximum de 0,75 mm environ.

La recherche de l'effet de la thyroxine sur les taupes n'est pas aisée. On connaît les difficultés du simple élevage ⁽²⁾ et la vulnérabilité toute particulière des taupes aux moindres agressions. La technique de R. Godet ⁽²⁾ légèrement modifiée m'a permis d'élever des taupes pendant un temps suffisant. L'impossibilité d'obtenir la survie des animaux injectés (dans le péritoine ou sous la peau) m'a obligé à n'utiliser que l'administration

⁽¹⁾ J. TUSQUES, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1951, p. 404; *C. R. Assoc. des Anatomistes*, 1953, Bordeaux, n° 73, p. 714-717.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Zool. Fr.*, Paris, 76, 1951, n° 3, p. 107-128.

« per os » de thyroxine au 1/1000^e ce qui entraîne une appréciation très approximative des doses absorbées. J'ai pu ainsi, au milieu d'un grand déchet, observer chez quatre animaux dont la survie a été suffisante des résultats suffisamment clairs pour pouvoir être rapportés. L'administration de doses totales allant de 2 mg à 4 mg de thyroxine (solution au 1/1000^e donnée à boire au compte-gouttes) à des taupes (*Talpa europæa* L.) de 70 à 80 g, mâles ou femelles pendant 14 à 19 jours à raison de 3 à 10 gouttes par jour amène (voir *figure*) :

1° L'ouverture de la fente palpébrale (environ 1,5 mm de diamètre alors que spontanément l'ouverture ne dépasse pas 0,75 mm de diamètre maximum) avec protusion du globe oculaire.

2° Le développement du globe oculaire dont le diamètre passe de 0,9 mm à près de 2 mm.

En même temps l'intoxication par la thyroxine se traduit par une grande agitation des animaux avec tremblement.

L'effet produit ressemble à une exophtalmie. Mais il ne s'agit pas d'une exophtalmie de type basedowien dont on connaît bien le déterminisme hypophysaire : il s'agit d'une ouverture de la fente palpébrale et d'un développement du globe oculaire donnant aux animaux un aspect de mammifère normal et non pas cet aspect plus ou moins aveugle qu'est l'aspect habituel des taupes.

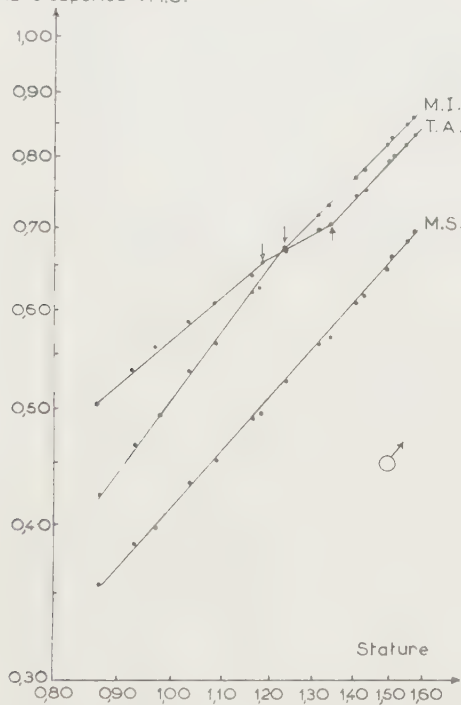
L'étude histologique, en cours, précisera quelles sont les structures qui réagissent. Nos premiers résultats nous permettent déjà de constater que des doses importantes de thyroxine modifient l'appareil oculaire des taupes, dans le sens du développement ; on peut donc penser que l'agénésie oculaire caractéristique de l'espèce est due à une diminution des sensibilités locales à la thyroxine puisque cette agénésie cesse lorsqu'on augmente le taux d'hormone thyroïdienne. Il semble qu'on puisse voir là une démonstration expérimentale du mécanisme d'une variation spécifique : on peut penser qu'un des caractères importants de l'espèce *Talpa Europæa* s'est constitué par l'élévation du seuil de sensibilité à l'hormone thyroïdienne des structures visuelles. L'ouverture palpébrale varie d'un individu à l'autre, suivant l'intensité de la variation de la sensible locale, le taux hormonal restant vraisemblablement constant.

ANTHROPOLOGIE. — *La croissance staturale et segmentaire des Vietnamiens du Nord*. Note de MM. **FRANÇOIS BOURLIÈRE**, **PIERRE HUARD**, **NGUYEN VAN NHUNG** et **TRAN VY**, présentée par M. Léon Binet.

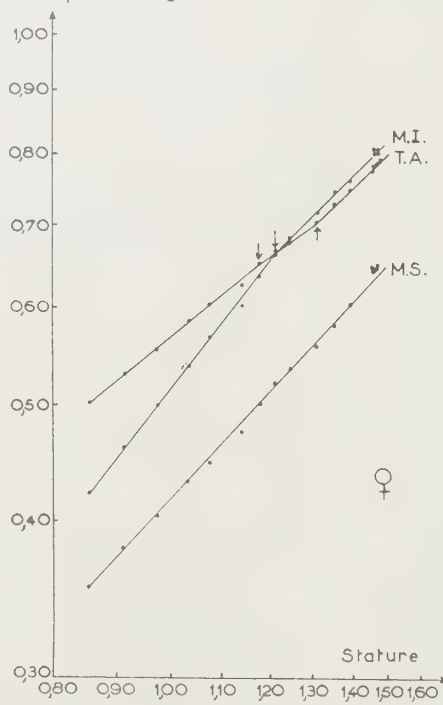
La croissance staturale et segmentaire des Vietnamiens du Nord, étudiée de 3 à 18 ans sur 875 sujets des deux sexes, montre d'importantes différences avec celle des populations blanches vivant dans leur climat d'origine.

Le problème de la validité pour l'Homme de certaines règles écologiques, en particulier des « lois » de Bergmann et d'Allen, a été récemment soulevé [Schreider ⁽¹⁾, Newmann ⁽²⁾]. Malheureusement les documents biométriques sur la croissance relative des différentes parties du corps dans l'espèce humaine sont extrêmement rares, et il nous est, par exemple, encore impossible de savoir si les facteurs climatiques sont capables de modifier, dans une race donnée, la longueur relative des membres. Nous avons donc entrepris une étude comparative de la croissance segmentaire dans différentes populations, étudiées à la fois dans leur climat d'origine et dans des climats auxquels elles ne sont pas héréditairement adaptées.

Taille assise : T.A.
Hauteur ilio-spinale : M.I.
Membre supérieur : M.S.



Taille assise : T.A.
Hauteur ilio-spinale : M.I.
Membre supérieur : M.S.



Nous rapportons ici le résultat d'une étude effectuée sur 875 Vietnamiens (493 ♂ et 382 ♀) appartenant aux classes rurales pauvres des environs de Hanoi. Les mesures ont été faites sur des sujets cliniquement sains, selon les techniques proposées par Vallois ⁽³⁾. Le tableau suivant indique, pour chaque

⁽¹⁾ *Nature*, 167, 1951, p. 823 et *Bull. Mém. Soc. Anthropol.*, Paris, 10^e série, 4, 1953, p. 138.

⁽²⁾ *Amer. Anthropol.*, 55, 1953, p. 311.

⁽³⁾ *Semaine des Hôpitaux*, 24, 1948, p. 374.

Âge (années).	Stature.		Longueur du membre inférieur.		Hauteur de buste.		Longueur du membre supérieur.		N.	
	♂.	♀.	♂.	♀.	♂.	♀.	♂.	♀.	♂.	♀.
3.....	86,7±5,4	85,4±4,9	42,3±3,2	42,3±2,8	50,6±2,0	50,2±2,7	35,5±2,3	35,1±2,4	29	24
4.....	92,8±5,9	91,4±7,6	46,6±3,8	46,1±5,0	53,8±2,8	52,7±3,5	38,3±2,9	37,7±3,5	44	32
5.....	97,3±5,7	98,0±5,8	49,0±3,3	50,6±3,5	55,8±3,2	55,1±2,5	39,9±2,2	40,3±2,6	32	27
6.....	103,2±6,7	103,6±5,1	53,4±4,4	53,5±3,7	58,5±3,1	58,4±2,5	43,1±3,3	42,9±2,9	22	27
7.....	108,6±6,2	107,9±7,3	56,4±3,8	56,7±4,4	60,5±3,7	60,4±4,1	45,1±3,0	44,7±3,0	25	15
8.....	116,1±6,7	114,6±7,9	62,1±4,3	60,2±2,9	63,7±3,5	62,2±3,0	48,7±2,6	47,1±1,7	22	12
9.....	117,5±7,9	118,0±5,8	62,4±4,6	63,3±4,1	65,1±3,1	64,7±2,8	49,5±3,1	49,9±2,9	34	19
10.....	123,4±7,3	121,3±6,1	67,2±4,7	66,5±3,9	67,0±3,2	65,9±2,9	52,6±3,2	51,8±2,5	33	24
11.....	131,0±8,5	125,5±9,5	71,9±5,9	68,3±5,5	69,9±3,9	67,4±4,0	56,2±4,3	53,2±4,4	36	32
12.....	133,3±7,1	131,1±7,0	73,5±5,2	71,8±4,6	70,7±3,2	70,6±3,5	57,1±3,8	55,5±4,3	35	40
13.....	140,2±7,2	135,3±8,4	77,1±4,8	74,5±4,4	74,5±3,7	72,8±4,2	60,1±3,7	57,7±3,5	59	50
14.....	142,3±8,6	139,8±6,3	78,9±6,0	76,3±3,4	75,2±4,4	74,9±4,0	61,6±4,4	60,3±2,9	49	28
15.....	149,0±7,2	146,6±6,0	82,9±3,9	80,3±3,5	79,3±4,3	78,6±3,3	65,6±4,0	64,1±2,5	24	14
16.....	150,1±6,1	145,8±5,5	83,6±4,4	81,4±4,0	79,9±3,4	77,8±3,3	66,4±3,4	64,3±2,8	13	14
17.....	155,6±6,0	147,0±4,4	86,3±4,4	81,3±3,2	82,1±3,0	78,6±2,6	69,4±2,8	64,3±2,6	15	14
18.....	157,6±6,1	147,3±4,8	86,9±4,0	81,0±3,1	83,7±3,5	78,9±2,1	69,9±3,1	64,8±3,2	21	10

classe d'âge annuelle de 3 à 18 ans, les valeurs moyennes et les écarts-types (en centimètres) de la stature, de la hauteur du buste (taille assise), de la longueur du membre inférieur (hauteur ilio-spinale) et de celle du membre supérieur.

De l'examen de ce tableau, ainsi que des deux graphiques de croissance relative qui lui sont joints, il apparaît nettement que :

a. La stature doit la plus grande partie de son accroissement aux membres inférieurs pendant le début de la croissance, et au buste par la suite.

b. Dans les deux sexes il existe, entre 9 et 12 ans, des points critiques très nets dans la croissance relative du buste et des membres inférieurs, alors que les membres supérieurs s'accroissent à un taux uniforme.

c. Ces points critiques correspondent dans les deux sexes à la période prépubertaire et non à la puberté. L'âge moyen d'apparition des premières règles dans la population étudiée est en effet de 16 ans.

d. Chez les jeunes vietnamiennes la croissance staturale est pratiquement terminée à 17 ans, donc plus tôt que chez les européennes, alors que la puberté est au contraire nettement plus tardive.

Seule une étude de la croissance de vietnamiens nés en France et élevés à l'Européenne pourra permettre de faire la part des facteurs génétiques et écologiques dans le déterminisme de ces différences.

RADIOBIOLOGIE. — *Modification de l'érythrophagocytose in vitro après irradiation totale unique du Rat normal et splénectomisé.*

Note de MM. **JEAN-FRANÇOIS DUPLAN**, **GÉRAUD DE BRION** et **M^{me} ODETTE LARTIGUE**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Chez les rats splénectomisés avant leur irradiation, l'index érythrophagocytaire reste identique à celui de rats non irradiés splénectomisés ou non, alors que cet index est très augmenté chez les rats irradiés mais non splénectomisés. Ceci démontre le rôle fragilisant de la rate vis-à-vis des hématies du Rat irradié.

On possède de nombreuses raisons biochimiques et histologiques de penser que l'irradiation a pour conséquence une importante phagocytose des hématies par les macrophages du système réticulo-endothélial et plus particulièrement ceux de la rate. Nous avons montré ⁽¹⁾ que, chez le Cobaye splénectomisé irradié, l'anémie apparaît plus tardivement que chez un animal irradié possédant sa rate; cette anémie, due en partie à l'aplasie médullaire, correspond surtout à une spoliation sanguine car elle coïncide avec la période hémorragique. Il ne semble pas, par contre, qu'on puisse établir un rapport entre les altérations morphologiques des

(¹) O. LARTIGUE et J.-F. DUPLAN, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 359.

hématies et leur fragilité ou l'érythrophagocytose, comme nous avons cru pouvoir le faire. Récemment, Chanutin et al. ⁽²⁾, ⁽³⁾ en dosant le fer sérique chez le Rat, ont montré que les globules rouges des splénectomisés étaient plus résistants que ceux de l'animal intact, vis-à-vis de l'action des rayons X et de la phénylhydrazine; ils ont admis, d'autre part, que la rate était responsable de la sensibilisation des globules après irradiation.

Nous avons étudié *in vitro* les modifications du pouvoir érythrophagocytaire dû à l'irradiation, et nous avons surtout cherché à préciser le rôle de la rate dans les phénomènes qui aboutissent à la destruction des hématies.

L'érythrophagocytose a été étudiée suivant une technique dérivée de celle de Wright et al. ⁽⁴⁾ : cinq ou six fragments spléniques de jeunes rats Wistar sont fixés par du plasma sur une lamelle découpée pour mesurer environ 30 mm sur 5 mm. Chaque lamelle est placée dans un tube à essai contenant 1 cm³ d'un mélange de sérum de cheval inactivé à 56° (85 %) et de liquide amniotique (15 %). Les tubes sont fixés sur un appareil à tubes tournants, maintenus à la température de 35°; au bout de 48 h les explants spléniques sont mis au contact d'hématies de rat, lavées trois fois et remises en suspension, à une concentration de 3,5.10⁶ globules rouges par millimètre cube, dans un mélange à parties égales de sérum physiologique tamponné à pH 7,2 et de plasma de Rat. Dans les expériences que nous allons rapporter, le plasma provient toujours du Rat qui a fourni les hématies. Après 20 mn de contact à 37°, les lamelles sont lavées, fixées à l'alcool méthylique, colorées au Giemsa et montées au baume. Pour exprimer commodément les résultats, on prend comme index phagocytaire (I. P.) le pourcentage de macrophages ayant phagocyté une ou plusieurs hématies.

Les rats étaient des mâles Wistar, âgés de 4 à 5 mois, pesant 200 g en moyenne et provenant de l'élevage du laboratoire. D'un premier groupe composé de rats splénectomisés, trois furent sacrifiés 50 jours après leur opération et les sept autres irradiés au bout du même laps de temps. Un deuxième groupe comprenant des rats normaux fournit cinq animaux témoins et sept irradiés. Les survivants des groupes 1 et 2 furent sacrifiés, 7, 8 et 9 jours après leur irradiation, en leur prélevant 5 à 6 cm³ de sang par ponction cardiaque sous anesthésie au rectanol. Tous les animaux avaient reçu une dose identique de 715 r correspondant sensiblement

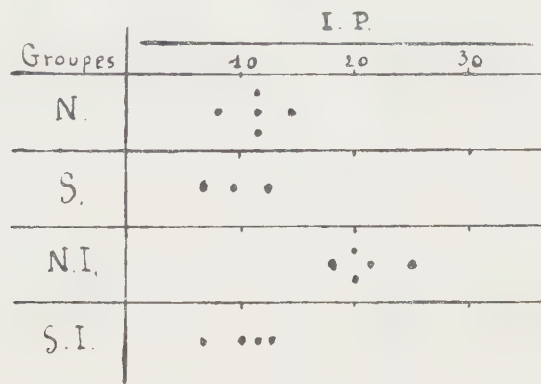
⁽²⁾ A. CHANUTIN, S. LUDEWIG et E. A. LENTZ, *Amer. J. Physiol.*, 173, 1953, p. 481.

⁽³⁾ A. CHANUTIN, E. A. LENTZ, S. LUDEWIG, *Amer. J. Physiol.*, 173, 1953, p. 474.

⁽⁴⁾ C. S. WRIGHT, M. C. DODD, N. G. BRANDT, S. M. ELLIOTT et J. A. BASS, *J. Lab. and Clin. Med.*, 41, 1953, p. 169.

à DL 40. Les conditions d'irradiation étaient : 180 kV, 10 mA, filtre 0,3 mm de Cu, distance 70 cm, débit $28,6 \pm 1$ r/mn.

Les résultats que nous résumons dans la figure ci-dessous montrent avec netteté l'influence de l'irradiation sur l'érythrophagocytose.



N : rats normaux; S : rats splénectomisés; NI : rats normaux irradiés; SI : rats splénectomisés irradiés.

L'I. P. est le même chez les rats non irradiés, splénectomisés ou non, et chez les rats splénectomisés et irradiés; par contre, il est presque doublé chez les rats normaux irradiés.

On sait que chez un animal irradié le pouvoir phagocytaire des macrophages n'est pas modifié; on ne peut donc attribuer l'augmentation de l'I. P. à l'influence exercée par le plasma du Rat irradié sur le macrophage normal. Par contre, il est possible que cette augmentation soit en rapport avec celle de la fragilité thermique des hématies que nous avons précédemment signalée ⁽²⁾. En conclusion, l'altération des hématies qui provoque l'augmentation de l'I. P. apparaît seulement chez les animaux possédant leur rate; il est ainsi nettement établi que la présence de cet organe facilite l'érythrophagocytose chez l'animal irradié.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La choline de l'œuf en incubation.*

Note de M. **JOANNÈS COTTE**, transmise par M. Maurice Javillier.

Nos essais ont été conduits sur des œufs Leghorn, de poids aussi voisins que possible, incubés à 38°. La choline totale a été dosée par évolution de la triméthylamine ⁽¹⁾, la choline libre par titrage du periodure ⁽²⁾. Les résultats sont exprimés dans le tableau I.

⁽⁵⁾ O. LARTIQUE et J.-P. DUPLAN, *loc. cit.*

⁽¹⁾ J. COTTE et E. KAHANE, *Bull. soc. chim. France*, 17, 1950, p. 639.

⁽²⁾ G. DUCET et E. KAHANE, *Bull. soc. chim. biol.*, 28, 1946, p. 794.

TABLEAU I.

Jours	0 .	7.	9.	11.	13.	15.	17.	19.
<i>Série I.</i>								
Choline totale de l'œuf (mg)	137	132	136	139	134,5	102	81,5	57,5
Choline totale de l'embryon (mg)	0	0,44	1,04	2,25	5,55	11,05	—	20
Choline libre du reste (mg)	0	0,86	1,72	3,04	4,83	0,67	0,43	0,71
<i>Série II.</i>								
Choline totale de l'œuf (mg)	157	154	159	153	152	146	118	102
Choline totale de l'embryon (mg)	0	0,50	1,10	2,24	4,65	11,55	17	19
Choline libre du reste (mg)	0	0,24	1,75	2,02	3,50	1,83	0,50	—

1. La choline totale de l'œuf non incubé varie avec la période de ponte. Des essais préliminaires nous ont montré que, si le jaune — le seul à contenir la choline de l'œuf — a une teneur en choline à peu près constante, son importance relative par rapport à l'œuf entier augmente au cours de la période de ponte malgré l'accroissement régulier du poids de l'œuf pendant la même période. C'est de la sorte que nous avons vu la choline d'un œuf passer de 127 à 174 mg depuis novembre jusqu'à avril. Ainsi s'explique la différence dans la choline totale de l'œuf entre la série I (novembre 1953) et la série II (mars 1954).

2. La choline totale de l'œuf incubé reste constante jusqu'au treizième jour puis diminue fortement pendant la troisième semaine de l'incubation. Ces résultats, en accord avec ceux de Boyd ⁽³⁾ correspondent à ce que l'on sait sur l'ordre d'utilisation par l'embryon des réserves de l'œuf [Needham ⁽⁴⁾]. La baisse du P éthérosoluble et l'augmentation simultanée du P inorganique vers le quatorzième jour d'incubation [Plimmer et Scott ⁽⁵⁾; Masai et Fukutomi ⁽⁶⁾] constituent l'aspect complémentaire de la métabolisation de la lécithine au cours de la troisième semaine de la vie embryonnaire.

3. La choline totale de l'embryon augmente du début à la fin de l'incubation, de manière non régulière cependant; les chiffres que nous trouvons pendant la troisième semaine d'incubation sont très inférieurs à ceux de Boyd ⁽³⁾. Nos résultats sont consignés dans le tableau II.

⁽³⁾ *Biochem. J.*, 47, 1950, p. XLVII.

⁽⁴⁾ J. NEEDHAM, *Chemical Embryology*, 1931, University Press, Cambridge.

⁽⁵⁾ *J. Physiol.*, 38, 1909, p. 247.

⁽⁶⁾ Y. MASAI et T. FUKUTOMI, *Jap. J. Biochem.*, 2, 1923, p. 271.

TABLEAU II.

Jours.....	7.	9.	11.	13.	15.	17.	19.
<i>Série I.</i>							
Poids de l'embryon (g).....	0,83	1,75	3,75	7,50	13,75		26,16
Choline de l'embryon (mg).....	0,44	1,04	2,25	5,55	11,05		20
Choline en mg p. 100 g d'embryon.	52	59	60	74	80		7,6
Incrément journalier (mg choline p. 100 g embr.).....		17,1	16,1	22	20		8,6
<i>Série II.</i>							
Poids de l'embryon (g).....	0,89	1,79	3,49	6,05	14,39	23,83	31,70
Choline de l'embryon (mg).....	0,50	1,10	2,24	4,65	11,55	17	19
Choline en mg p. 100 g d'embryon.	56	62	64	77	80	73	60
Incrément journalier (mg choline p. 100 g embr.).....		16,7	16,3	20	24	11,4	3,1

Jusqu'au 15^e jour de l'incubation la choline de l'embryon augmente plus vite que le poids de celui-ci et c'est le contraire qui se produit après cette date. Ce fait est confirmé ici aussi par des variations analogues du P lipodique de l'embryon, ainsi qu'il résulte des nombres de Plimmer et Scott ⁽⁶⁾ et surtout de Cahn ⁽⁷⁾. Les nombres d'incrément journaliers rapportés à 100 g d'embryon précisent et complètent les données ci-dessus, montrant en particulier que la vitesse d'enrichissement de l'embryon en choline croît pendant les deux premières semaines (hormis un temps d'arrêt vers le 10^e jour) pour atteindre son maximum vers le 14^e jour c'est-à-dire précisément au moment où commence à disparaître la choline totale de l'œuf.

Nous avons donc un ensemble de faits qui concourent tous à montrer un changement complet de destination de la choline de l'œuf au 14^e jour de l'incubation.

4. La choline libre du reste croît régulièrement jusqu'au 13^e jour puis diminue brusquement après cette période. La chute de la choline libre est corrélative de la disparition de la choline totale de l'œuf. Nous pouvons en conclure, en accord avec les auteurs qui ont étudié l'hydrolyse des composés phosphorés ⁽⁸⁾, ⁽⁹⁾, ⁽¹⁰⁾, que la choline lécithinique doit passer par des formes hydrosolubles pour pouvoir être métabolisée par l'embryon.

⁽⁷⁾ J. NEEDHAM, *Chemical Embryology*.

⁽⁸⁾ G. C. HEVESY, H. B. LÉVI et O. H. REBBE, *Biochem. J.*, **32**, 1938, p. 2147.

⁽⁹⁾ H. BRANSON, M. BROOKS et P. F. PIPER, *Science*, **112**, 1950, p. 357.

⁽¹⁰⁾ E. K. KELLY et H. BRANSON, *Poultry Science*, **31**, 1952, p. 466.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Attaque phosphorylante du glucose par un extrait enzymatique de Clostridium Butyricum*. III. *Réaction couplée entre la triose-phosphate déshydrogénase et certains enzymes du cycle des acides gras de Lynen*. Note (*) de MM. **RAYMOND GAVARD** et **HENRI DESCOURTIEUX**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La synthèse de l'acide butyrique à partir des corps en C_2 (acétate, alcool) a été montrée par E. R. Stadtmann et H. A. Barker ⁽¹⁾ au moyen d'un extrait enzymatique de *Clostridium Kluyveri*. Plus récemment, E. R. Stadtmann ⁽²⁾, puis Szulmajster ⁽³⁾, ce dernier en montrant l'existence d'une β -cétotliolase et d'une β -cétotliohydrogénase dans un extrait de *Clostridium Butyricum*, ont rattaché cette formation au mécanisme général de synthèse des acides gras élucidé récemment par Lynen ⁽⁴⁾ et Green ⁽⁵⁾.

Dans la présente Note, nous montrons qu'un extrait enzymatique de *Clostridium Butyricum* effectue la chaîne de réactions suivantes :

- (I) Aldéhyde 3-phosphoglycérique + PO_4H_3 + DPN^+ +
 \rightleftharpoons $DPNH$ + H^+ + acide 1.3-phosphoglycérique (triosephosphate-déshydrogénase),
- (II) Acétyl PO_4^{--} + CoA \rightleftharpoons Acétyl CoA + PO_4^{--} (phosphotransacétylase).
- (III) 2-Acétyl CoA \rightleftharpoons Acétoacétyl CoA + CoA (β -cétotliolase),
- (IV) Acétoacétyl CoA + $DNPH$ + H^+
 \rightleftharpoons β -hydroxybutyryl CoA + DPN^+ (β -cétotliohydrogénase).

Ainsi, dans un même extrait bactérien, la glycolyse phosphorylante du type Emdem-Meyerhoff que nous avons mise en évidence dans l'attaque du glucose ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾ est couplée avec certains enzymes du cycle des acides gras de Lynen.

L'acétyl CoA a été préparé par action de l'acide thioacétique sur le Coenzyme A (CoA Pabst), selon ⁽⁸⁾. L'acétoacétyl CoA, préparé par action du dicétène sur le CoA, est précipité comme sel de Ba insoluble dans l'alcool ⁽⁹⁾. Les dosages sont effectués par mesure du SH alcali labile

(*) Séance du 21 juin 1954.

⁽¹⁾ *J. Biol. Chem.*, **180**, 1949, p. 1085, 1095 et 1117.

⁽²⁾ *Federation Proceeding*, **12**, 1953, p. 692.

⁽³⁾ J. S. SZULMAZSTER, B. NISMAN et G. COHEN, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 164.

⁽⁴⁾ F. LYNEN et S. OCHOA, *Bioch. Bioph. Acta*, **12**, 1953, p. 299.

⁽⁵⁾ D. E. GREEN et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 4111.

⁽⁶⁾ R. GAVARD, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1716.

⁽⁷⁾ R. GAVARD, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1620.

⁽⁸⁾ B. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 3205.

⁽⁹⁾ Communication privée du Professeur Lynen.

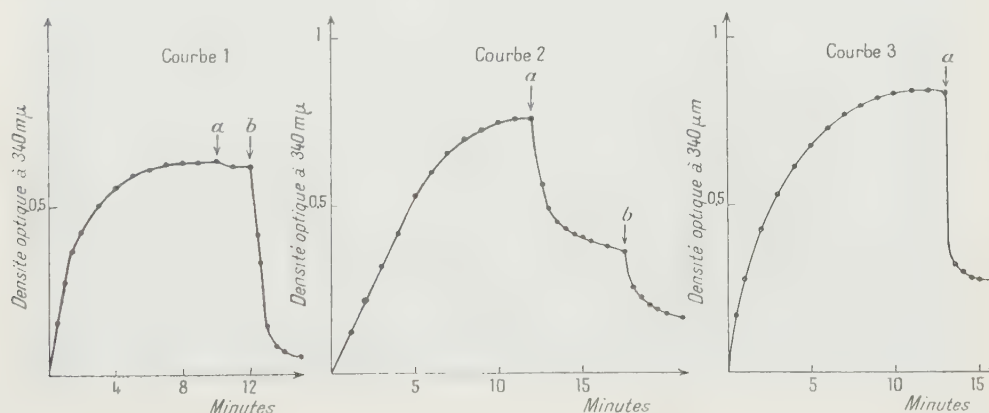
(KOH 0,25 M) ⁽¹⁰⁾, ou par l'acide hydroxamique (acétyl CoA) ⁽¹¹⁾. Nous avons également utilisé comme test pour la β -cétohydrogénase la S-acétoacétyl-pantéthéine synthétisée par action du dicétène sur la pantéthéine réduite de Viscontini et coll. ⁽¹²⁾.

1° La présence d'une phosphotransacétylase donnant la réaction (II) est prouvée par la réaction d'arsénolyse selon E. R. Stadtmann ⁽¹³⁾ (tableau).

Le mélange réactionnel renferme 0,1 ml d'extrait enzymatique fractionné au sulfate de NH_4 (3,6 mg de protéine); cystéine, 10 μM ; tampon trishydroxyméthyl aminométhane, pH 8,1, 100 μM ; arséniate de NH_4 , 50 μM ; acétyl phosphate, 20 μM ; volume 1 ml; $t = 28^\circ$; durée 15 mn; chiffres exprimés en micromoles.

	Acétyl PO_4 (μM).		
	Temps 0.	Temps 15 mn.	Δ Acétyl PO_4 .
Enzyme seul (E)	20	20	0
E + AsO_4NH_4	»	4	16
E + 5 U de CoA	»	18,8	1,8
E + AsO_4NH_4 + 5 U de CoA	»	0	20

2° Le couplage de la triosephosphate déshydrogénase (I) avec la cétohydrogénase (IV) par l'intermédiaire des réactions (II) et (III) est donné, dans la figure 1, par l'étude de la réduction et de l'oxydation du diphosphopyridine nucléotide (DPN) au spectrophotomètre de Beckman à 340 m μ .



La cuve du spectrophotomètre renferme HDP (l'hexose diphosphate est transformé par l'aldolase de l'extrait en *d*-aldéhyde-3-phosphoglycérique),

⁽¹⁰⁾ R. R. GRUNERT et P. H. PHILLIPS, *Arch. Bioch.*, **30**, 1951, p. 217.

⁽¹¹⁾ F. LIPMANN et L. C. TUTTLE, *J. Biol. Chem.*, **158**, 1945, p. 505.

⁽¹²⁾ Fournie par le Professeur M. Viscontini (*Helv. Chim. Acta*, **35**, 1953, p. 835).

⁽¹³⁾ *J. Biol. Chem.*, **191**, 1951, p. 365.

16 μM , pH 7,2; arséniate d' NH_4 , 6 μM ; cystéine, 20 μM ; trishydroxyméthyl aminométhane, pH 7,2, 100 μM ; DPN à 80 % de pureté, 0,5 μM ; extrait enzymatique fractionné au sulfate d' NH_4 , 0,2 ml; volume, 3 ml, $t = 22^\circ$, $d \doteq 1$ cm.

Courbe 1. — Protéine, 10,8 mg, adjonction à l'équilibre de 0,6 μM de CoA (flèche *a*), puis 20 μM d'acétyl PO_4 (flèche *b*).

Courbe 2. — Protéine, 16,2 mg, adjonction à l'équilibre de 0,4 μM d'acétyl CoA environ (flèche *a* et flèche *b*).

Courbe 3. — Protéine, 10,8 mg, adjonction à l'équilibre de 0,3 μM d'acéto-acétyl CoA environ (flèche *a*).

L'étude des réactions (II) et (III) fera l'objet d'une autre publication.

PHARMACOLOGIE. — *Mise en évidence de l'action excito-ganglionnaire de l'acétylcholine sur l'intestin isolé de Rongeurs.* Note de M^{mes} JEANNE LÉVY et ESTERA MICHEL-BER, présentée par M. Léon Binet.

Sur le duodénum isolé de Rat, comme sur l'iléum isolé de Cobaye, soumis à l'action de l'ésérine, l'acétylcholine est susceptible de manifester des effets excito-ganglionnaires qui se traduisent, notamment par une action dépressive prolongée de nature adrénérquique.

Après avoir montré que la nicotine et la phénoxycholine⁽¹⁾ sont susceptibles d'exercer, sur l'intestin isolé de Rongeurs des effets excito-ganglionnaires, nous avons tenté de mettre en évidence, sur le même organe, les effets « nicotiniques » que Dale⁽²⁾ reconnut pour la première fois, en 1914, à l'acétylcholine.

On sait que, sur l'intestin isolé de Rongeurs (Lapin, Cobaye, Rat, Souris) : *a.* de faibles concentrations de chlorure d'acétylcholine (10^{-9} à 10^{-8}) exercent une action parasympathomimétique qui se traduit par un effet spasmogène de courte durée, suivie d'une décontraction de l'organe, *b.* des concentrations plus élevées pouvant atteindre, suivant l'espèce animale expérimentée, $5 \cdot 10^{-6}$ à $3,75 \cdot 10^{-5}$ provoquent une action spamogène durable.

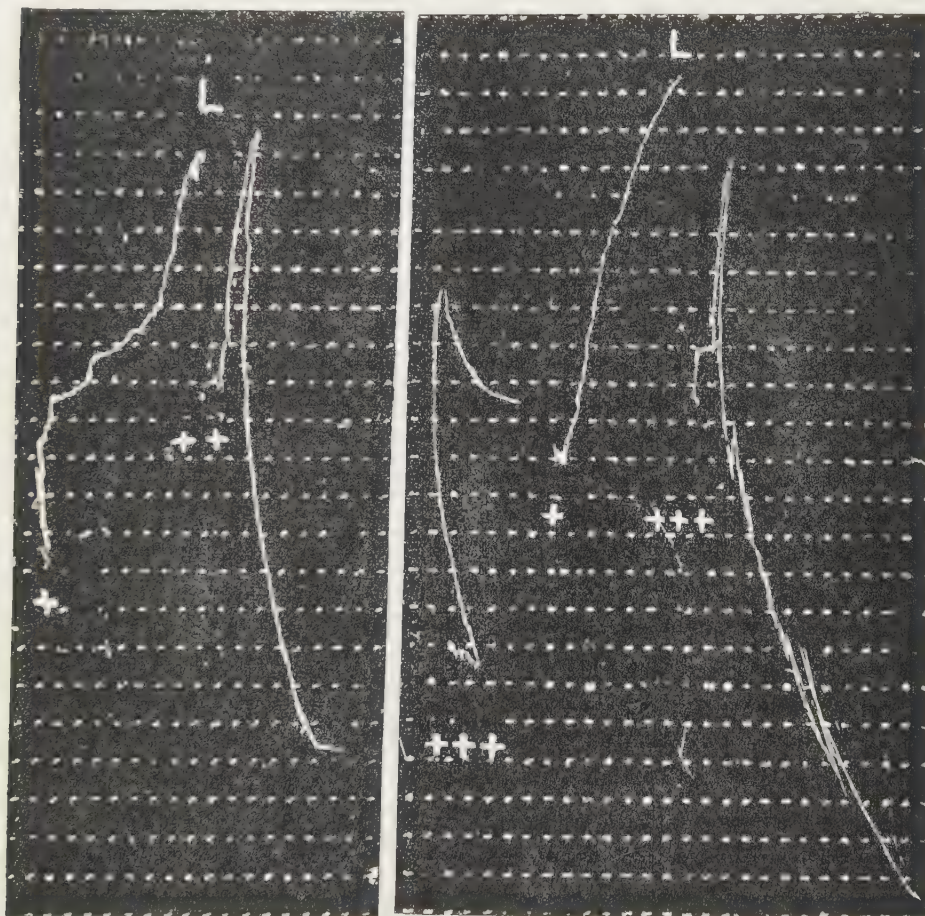
Sur le duodénum de Rat (*fig.*) et l'iléum de Cobaye, soumis préalablement à l'action du sulfate d'ésérine ($2,5$ à $5 \cdot 10^{-8}$), et sur le duodénum de Rat soumis à l'action du chlorure de néostigmine ($2,5$ à $5 \cdot 10^{-8}$), le chlorure d'acétylcholine comme le chlorhydrate de nicotine, aux concentrations indiquées ci-dessous, exerce une action biphasique comportant une phase spasmogène peu importante, immédiatement suivie d'une phase dépressive importante et prolongée.

(¹) J. LÉVY et E. MICHEL-BER, *J. Physiologie*, 45, 1953, p. 687.

(²) *J. Pharmacol.*, 6, 1914, p. 147.

	Concentrations	
	acétylcholine (chl.)	nicotine (HCl).
Duodénum éseriné de Rat	2,5 à $5 \cdot 10^{-6}$	2,5 à $5 \cdot 10^{-7}$
Iléum éseriné de Cobaye	5 à $20 \cdot 10^{-7}$	2,5 à $5 \cdot 10^{-7}$

L'origine ganglionnaire de la phase dépressive des effets provoqués par la nicotine et l'acétylcholine est mise en évidence par la disparition de cette phase en présence de dibromure de pentaméthonium ($5 \cdot 10^{-6}$ à 10^{-5}) et de chlorure



Duodénum de Rat maintenu en survie dans 40 cm³ de Tyrode.

En + administration de 1 µg de sulfate d'éserine. En ++ administration de 10 µg de chlorhydrate de nicotine. En +++ administration de 200 µg de chlorure d'acétylcholine. L : lavage.

de *d*-tubocurarine ($2,5 \cdot 10^{-5}$) sur le duodénum de Rat ou de dibromure de pentaméthonium (10^{-5} à $1,5 \cdot 10^{-5}$) sur l'iléum de Cobaye. Ces ganglioplégiques sont utilisés à des concentrations qui sont sans effet vis-à-vis d'une action dépressive de même intensité provoquée, sur le même organe, par les

chlorhydrates de *l*-adrénaline ou de *r*-noradrénaline. Sous l'influence des ganglioplégiques, le chlorure d'acétylcholine ne provoque plus d'action biphasique mais seulement un effet spasmogène.

De plus, la procaine (HCl) paralysant des fibres préganglionnaires, utilisée à la concentration de $2,5 \cdot 10^{-5}$, modifie, sur le duodénum de Rat, les effets provoqués par des doses élevées de chlorure d'acétylcholine, de la même manière que les ganglioplégiques.

La nature adrénergique de la phase dépressive des effets provoqués par la nicotine et l'acétylcholine semble être démontrée par la disparition de cette phase en présence de chlorhydrate d'yohimbine ($5 \cdot 10^{-6}$) ou de tartrate d'ergotamine ($1,25 \cdot 10^{-6}$) sur le duodénum de Rat ou de tartrate d'ergotamine ($2,5 \cdot 10^{-6}$) sur l'iléum de Cobaye. Les sympatholytiques sont utilisés à des concentrations qui suppriment les effets dépresseurs provoqués sur le même organe par les chlorhydrates de *l*-adrénaline ou de *r*-noradrénaline. Sous l'influence des sympatholytiques, le chlorure d'acétylcholine ne provoque plus d'action biphasique mais seulement un effet spasmogène qui, le plus souvent, notamment sur le duodénum de Rat, est comparable, en intensité, à celui que cette substance exerce sur l'organe non ésériné.

PHARMACODYNAMIE. — *Sur la toxicité comparée de l'orthovanilline et de l'éthylorthovanilline.* Note de M. FERNAND CAUJOLLE et M^{lle} DENISE MEYNIER, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La détermination de la toxicité de l'orthovanilline, ou hydroxy-2 méthoxy-3 benzaldéhyde, et de l'éthylorthovanilline, ou hydroxy-2 éthoxy-3 benzaldéhyde, par la méthode de Trevan nous a permis de calculer pour la Souris les DL 50 caractéristiques de ces corps (poids des animaux 18 ± 2 g; temps d'examen : 24 h; injection par voie intrapéritonéale de solutions à 1 %, obtenues à la faveur du carbonate de sodium, à pH 7,7 et isotonisées au chlorure de sodium). Dans les mêmes conditions expérimentales ont été établies comparativement les DL 50 de la vanilline et de l'éthylvanilline (¹).

Des déterminations analogues ont été effectuées sur le Cobaye (poids des animaux 300 ± 50 g, même temps d'examen et même voie d'administration).

Dans le tableau ci-dessous sont confrontés les résultats obtenus :

Valeurs des DL 50 en grammes par kilogramme d'animal.

Animaux.	Vanilline.	Ethylvanilline.	Orthovanilline.	Ethylorthovanilline.
Souris.....	0,78	0,75	0,40	0,36
Cobaye.....	1,19	1,14	0,40	0,32

Sous l'influence de doses suffisantes d'orthovanilline et d'éthylorthovanilline

(¹) F. CAUJOLLE et D. MEYNIER, *Ann. pharm. Fr.*, **12**, 1954, p. 42.

la Souris et le Cobaye présentent des convulsions cloniques, puis toniques séfères; à la DL 50, la mort survient en 15 à 20 mn pour la Souris, en 60 à 90 mn pour le Cobaye au cours de crises toniques subintrantes, qui atteignent leur paroxysme avec l'orthovanilline dans le cas du Cobaye.

Nous avons étudié comparativement la toxicité de l'orthovanilline et de l'éthylorthovanilline sur huit chiens chloralosés; des solutions de même composition que celles utilisées pour la Souris et le Cobaye ont été administrées par perfusion lente continue dans le bout central de la saphène; après quelques essais préliminaires la vitesse de ces perfusions fut choisie de façon à déterminer la mort en 60 ± 12 mn.

Dès la 10^e minute de perfusion d'orthovanilline, c'est-à-dire alors qu'environ le sixième de la dose mortelle a été administré, s'établit un état de mal convulsif: des spasmes subintrants agitent l'animal avec une violence croissante; ces crises ne s'atténuent que dans les minutes qui précèdent immédiatement la mort. 4 à 5 mn avant le début des convulsions, on observe une augmentation de la fréquence et de l'amplitude des mouvements respiratoires. L'hyperventilation se maintient également vigoureuse jusqu'à la mort de l'animal; toutefois au moment des agmées convulsives apparaissent de brèves phases de polypnée suraiguës suivies de très courtes apnées. Cette exaltation forcée de la fréquence et de l'amplitude respiratoire ne s'accompagne de troubles du rythme qu'au stade terminal de l'intoxication.

La section des vagues ne modifie ni le moment où s'établit l'exaltation des mouvements respiratoires, ni l'intensité même de cette exaltation, qui paraît relever d'un mécanisme central. La tension sanguine maxima conserve jusqu'à la mort son niveau initial, la différentielle s'accroît au cours des phases ultimes et se maintient élevée jusqu'à l'effondrement terminal. L'arrêt du cœur précède toujours l'arrêt des mouvements respiratoires.

Les yeux sont exorbités et une mydriase intense s'établit précocement.

Les réactions à l'éthylorthovanilline, étudiées sur huit chiens chloralosés, sont de même nature, mais apparaissent beaucoup moins précocement; les phénomènes convulsifs sont moins accusés et n'atteignent une grande violence que tardivement, toutefois l'exaltation des mouvements respiratoires procède de la même intensité.

Les doses léthales sont de 0,43 g/kg pour l'orthovanilline et de 0,36 g/kg pour l'éthylorthovanilline.

Les substances étudiées, et tout particulièrement l'orthovanilline, sont donc des agents convulsivants puissants et des excitants très actifs des mouvements respiratoires; leur toxicité pour le chien est nettement supérieure à celle de leurs homologues vanilliques⁽²⁾,⁽³⁾ ainsi qu'en témoigne le tableau ci-dessous.

⁽²⁾ F. CAUJOLLE, D. MEYNIER et C. MOSCARELLA, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2549.

⁽³⁾ F. CAUJOLLE, D. MEYNIER et C. MOSCARELLA, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 765.

Doses léthales pour le Chien en grammes par kilogramme d'animal.

Vanilline	1,32	Éthylvanilline	0,76
Orthovanilline	0,43	Éthylorthovanilline	0,36

IMMUNOLOGIE. — *Préparation d'un sérum contre le venin de « Loxosceles læta »*

Note de M. JEAN VELLARD, présentée par M. Maurice Caullery.

Loxosceles læta, araignée surtout domestique de la famille des *Scytotidæ*, est cause de nombreux accidents dans les régions tempérées de l'Amérique du Sud, côte du Pérou, Chili, Argentine et Uruguay. Au Pérou, c'est l'espèce la plus commune dans les maisons de la côte, mais elle se trouve encore au-dessus de 2 500 m.

Les accidents sont de deux ordres : cutanés avec énorme œdème local, nécrose et escarre pouvant exiger un traitement chirurgical; généraux avec ictère, hémoglobinurie, anémie hémolytique et congestions viscérales intenses dues à une vaso-dilatation viscérale généralisée. Ces dernières formes sont souvent mortelles. Sur 35 cas traités dans les hopitaux de Lima, presque tous chez des enfants, cinq morts ont été enregistrées.

Le venin péruvien paraît plus toxique que celui du Chili : 1/10^e de glande tue 50 à 75 % des cobayes de 500 à 600 g par voie intradermique; 1/5^e de glande tue 100 % des animaux en 2 à 3 jours. Par la même voie, une demi-glande tue régulièrement le Lapin; 1/4 de glande produit un énorme œdème avec perforation de l'oreille.

Aucun sérum n'existant contre ce venin et les traitements symptomatiques étant souvent insuffisants, à la demande de l'Institut d'Hygiène de Lima, j'ai préparé un sérum anti-*Loxosceles*, choisissant l'Ane plutôt que le Cheval comme animal producteur, afin d'économiser le venin.

Utilisant des macérations de glandes fraîches ou desséchées en solution physiologique, l'immunisation a duré 22 semaines, obéissant à la marche suivante : six injections sous-cutanées hebdomadaires pendant 12 semaines, avec progression quotidienne arithmétique et hebdomadaire géométrique; trois injections par semaine avec progression plus lente de la 12^e à la 16^e semaine, réduites ensuite à deux hebdomadaires, puis à une seule. Dose initiale, 1/100^e de glande; dose finale, 106 glandes. L'animal a reçu en tout 1 084 glandes. L'immunisation a été bien tolérée. Le poids a baissé de 5 à 10 kg au cours des cinq premières semaines, se relevant ensuite. Quelques injections ont occasionné un peu d'œdème. Les doses supérieures à une douzaine de glandes provoquaient une douleur vive mais passagère.

Le sérum a été titré par floculation et en relation avec son pouvoir antitoxique,

antinécrosant et curatif. Nous donnerons le résultat de trois séries de dosages à la 12^e, à la 15^e et à la 22^e semaine, quand l'animal avait reçu respectivement 187, 451 et 1084 glandes.

En présence d'une glande de venin, le maximum de floculation a été observé avec 1,0 cm³ de sérum au premier dosage; avec 0,10 cm³ au deuxième et avec 0,07 cm³ au dernier dosage.

Le pouvoir antitoxique a été déterminé en injectant par voie péritonéale à des cobayes de 500 à 600 g une dose fixe de venin choisie comme unité antitoxique (une glande équivalant à peu près à huit minimas mortelles par cette voie et tuant les contrôles en moins de 12 h) et des doses variables de sérum après contact d'une heure à 37° C; trois animaux pour chaque dose. Premier dosage: 1,0 cm³ est nécessaire pour protéger 100 % des animaux contre une unité toxique; au deuxième dosage 0,50 cm³ et au troisième dosage 0,20 cm³ de sérum protègent tous les animaux. Au dernier dosage 0,1 cm³ de sérum sauve un à deux animaux sur trois. Les résultats sont à peu près semblables en remplaçant le Cobaye par le Pigeon. Les souris sont relativement beaucoup plus résistantes.

Le pouvoir antinécrosant a été étudié en injectant au lapin, par voie intradermique à l'oreille, une ou deux unités nécrosantes (1/4 et 1/2 glande) et simultanément des doses variables de sérum par voie veineuse. Au premier dosage, 1,0 cm³ de sérum réduit la réaction avec une unité de venin à un œdème passager (témoin avec perforation); deuxième dosage, œdème modéré et petite escarre avec 1,0 cm³ de sérum et deux unités de venin (témoin mort en 20 h); troisième dosage 0,5 cm³ de sérum avec une unité de venin, petit œdème; avec deux unités œdème et petite ulcération superficielle.

Pour apprécier le pouvoir curatif, nous avons injecté le venin au cobaye par voie intradermique et, après un temps variable, le sérum par voie péritonéale. A la fin de la 22^e semaine, 1,0 cm³ de sérum injecté 4 h après une demi-glande a sauvé deux animaux sur quatre; avec la même dose injectée 1 h après le venin, tous les animaux ont survécu. En abaissant le venin à 1/4 de glande, tous les animaux recevant 1,0 cm³ de sérum 4 h après le venin ont été sauvés. Des résultats comparables ont été obtenus avec le Lapin. Par suite de la grande sensibilité des petits animaux, qui succombent entre 12 et 15 h avec les doses de venin employées, les résultats sont très irréguliers quand un intervalle de plus de 4 h sépare l'injection du sérum et celle du venin.

Ces contrôles sévères montrent que le sérum obtenu possède un pouvoir floculant et antitoxique élevé et un pouvoir antinécrosant et curatif capable de sauver les petits animaux. Il permet d'espérer de bons résultats dans le traitement des accidents humains.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'entraînement électrosystolique du cœur de Lapin au cours de dissociations auriculoventriculaires expérimentales.* Note de MM. ÉDOUARD DONZELOT, ÉDOUARD CORABŒUF et FRED ZACOUTO, présentée par M. Léon Binet.

Il est possible de provoquer chez le Lapin une dissociation auriculoventriculaire ou même un arrêt ventriculaire complet par ligature temporaire du sillon auriculoventriculaire. Des stimulations électrosystoliques peuvent vaincre cet arrêt et permettre d'obtenir à nouveau des contractions efficaces.

On sait depuis deux ans ⁽¹⁾ qu'il est possible d'entraîner par stimulation électrique externe (électrosystologie) des cœurs humains arrêtés au cours de syncopes (maladies d'Adam-Stokes par exemple) et de maintenir ainsi les sujets en survie pendant plusieurs jours jusqu'à reprise de l'activité cardiaque spontanée. Poursuivant des recherches entreprises précédemment chez l'animal ⁽²⁾, ⁽³⁾, nous avons reproduit expérimentalement ces résultats de façon à préciser le mécanisme et les modalités de cet entraînement électrique.

Les expériences ont été effectuées sur des Lapins anesthésiés au penthotal. Le thorax est ouvert, le cœur mis à nu, et le péricarde fendu. L'animal est maintenu sous respiration artificielle. La technique particulière employée à cet effet dérive de la classique méthode d'oxygénation par diffusion d'oxygène de L. Binet et M. Strumza ⁽⁴⁾. Elle supprime tout mouvement pulmonaire et permet par conséquent une meilleure observation du comportement cardiaque. Elle consiste à gonfler les poumons d'oxygène par l'intermédiaire d'une canule trachéale. Quelques piqûres pratiquées aux extrémités des lobes pulmonaires permettent une circulation continue et peu intense d'oxygène, suffisante pour assurer une hématose très satisfaisante pendant plusieurs heures. La dissociation auriculoventriculaire est obtenue par une méthode brutale consistant à ligaturer très fortement le cœur au niveau du sillon auriculoventriculaire pendant une dizaine de secondes, temps après lequel la ligature est supprimée. La dissociation auriculoventriculaire s'installe aussitôt. Le rythme des oreillettes ne paraît pas modifié, par contre les ventricules battent à un rythme très ralenti ou même s'arrêtent complètement. Les électrodes excitatrices sont placées de part et d'autre du thorax, dans le tissu sous-cutané. La stimulation

⁽¹⁾ P. M. ZOLL, *New England J. of Medicine*, 247, 1952, p. 768.

⁽²⁾ E. LÉVY-SOLAL, P. MORIN et F. ZACOUTO, *Semaine des Hôpitaux*, Paris 10 février 1953,

⁽³⁾ E. DONZELOT, F. ZACOUTO et E. CORABŒUF, *Bull. Acad. Nat. Médecine*, nos 11, 12, 13, 1954, p. 188.

⁽⁴⁾ L. BINET et M. STRUMZA, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 12.

est obtenue à l'aide d'un générateur d'impulsions à usage médical. La durée des stimuli est de 2 ms; le voltage utilisé se situe entre 15 et 30 V.

Résultats. — 1° La ligature produit une dissociation auriculoventriculaire. Dans ce cas, on observe un rythme ventriculaire de deux à quatre fois plus lent que le rythme des oreillettes qui reste inchangé. L'application dans ces conditions d'une stimulation électrosystolique d'intensité progressivement croissante permet d'entraîner au rythme du stimulateur les oreillettes seules (les ventricules conservant alors leur rythme ralenti) puis pour un voltage légèrement supérieur d'entraîner à leur tour les ventricules.

Un accroissement de la puissance contractile se manifeste parfois chez les cœurs fatigués et semble pouvoir s'expliquer de la façon suivante : la fatigue, l'anoxémie ou les lésions augmentent le seuil d'excitabilité de certains territoires myocardiques, empêchant ainsi le stimulus intrinsèque de les activer, sans que pourtant leurs possibilités contractiles aient disparu. Un stimulus électrique extérieur suffisamment intense, permet alors de vaincre cette inexcitabilité relative et de récupérer pour la contraction la totalité des éléments myocardiques disponibles. De plus, il n'est pas impossible que la stimulation joue un rôle favorable sur l'état du potentiel de membrane des fibres, si l'on s'en rapporte aux améliorations locales de l'activité électrique obtenue après stimulation à l'échelle cellulaire [tissu conducteur ⁽⁵⁾].

2° La ligature produit un arrêt ventriculaire complet. Dans certains cas, cet arrêt peut être assez durable pour entraîner, en absence de stimulation des conséquences fatales pour l'animal. L'entraînement électrique permet dans tous les cas d'assurer des contractions ventriculaires normales, provoquant ainsi une « réanimation » spectaculaire : le ventricule, préalablement flasque et distendu, gonflé de sang noir sous l'impulsion des systoles auriculaires, retrouve en quelques secondes son tonus, sa puissance contractile et sa coloration normale. Selon la gravité des lésions dues à la ligature, le ventricule peut ou récupérer au bout de quelques secondes à plusieurs minutes (6 mn dans un cas) des battements spontanés d'abord très lents puis plus rapides, jusqu'à la fréquence sinusale normale, ou conserver indéfiniment en absence de stimulation un rythme idioventriculaire très bas.

En conclusion, il apparaît que l'arrêt ventriculaire sans fibrillation ou le ralentissement ventriculaire, obtenus expérimentalement par ligature temporaire du sillon auriculoventriculaire, peuvent être vaincus de façon constante grâce à une stimulation électrosystolique externe. Dans une

(⁵) E. CORABOEUF, F. ZACOUTO, J. BOISTEL et R. DISTEL, *C. R. Soc. Biol.*, 1954 (sous presse).

gamme de fréquences convenable, le stimulus électrique prend alors à la fois la commande des ventricules et celle des oreillettes, bien que ces dernières aient conservé leur automatisme normal.

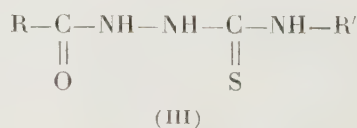
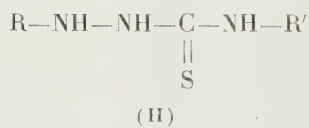
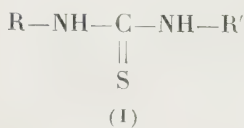
CHIMIOTHÉRAPIE. — *Chimiothérapie expérimentale de l'influenza au moyen de N.N'-diarylthiourées et de dérivés soufrés analogues.*

Note de MM. N. P. BUU-HOÏ, PIERRE GLEY, N. DAT XUONG et ALFRED BOUFFANAIS, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'activité chimiothérapeutique de certaines N.N'-diarylthiourées a été examinée sur l'infection expérimentale chez la Souris par le virus de l'influenza (type A, souche PR 8). Plusieurs de ces N.N'-diarylthiourées, ainsi que certaines substances soufrées chimiquement voisines, se sont montrées actives dans les conditions de ce test.

Le problème de l'inhibition du développement du virus grippal au moyen de composés chimiques a été souvent étudié ces dernières années. Plusieurs substances se sont montrées inhibitrices dans les conditions des tests utilisant le développement du virus sur cultures de tissus. Récemment, Tamm, Folkers et Horsfall ⁽¹⁾ ont ainsi décrit l'action de dérivés du benzimidazole; Takemoto, Robbins et Smith ⁽²⁾ ont observé de leur côté une certaine activité chez quelques composés chimiques disparates, ceux-ci ne possédant d'ailleurs aucune efficacité chez l'animal.

Dans le cadre de recherches systématiques sur la chimiothérapie expérimentale de l'influenza chez la Souris, et frappés par le fait que, parfois, des composés tuberculostatiques possèdent aussi une activité antivirale (par exemple, la thiosemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque inhibe la croissance du virus de la vaccine), nous avons examiné une série de N.N'-diarylthiourées [formule générale (I)], famille chimique riche en substances fortement tuberculostatiques ⁽³⁾, et quelques composés appartenant aux groupes voisins des 1.4-diarylthiosemicarbazides [formule générale (II)] et des 1-acyl-4-arylthiosemicarbazides [formule générale (III)].



La méthode expérimentale utilisée est la suivante : le virus de l'influenza

⁽¹⁾ *Yale Journal of Biol. and Med.*, 24, 1952, p. 559; *J. exp. Med.*, 98, 1953, p. 219; les mêmes auteurs avec C. H. SHUNK, *J. exp. Med.*, 99, 1954, p. 227.

⁽²⁾ *J. Immunology*, 72, 1954, p. 141.

⁽³⁾ R. L. MAYER, P. C. EISMAN et E. KONOPKA, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 82, 1953, p. 769; N. P. BUU-HOÏ et N. DAT XUONG, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 498.

(type A, souche PR8), entretenu sur œuf embryonné de poule, est administré par voie intranasale à des souris, à la dose de deux gouttes, après anesthésie à l'éther; les substances à étudier sont injectées par voie intrapéritonéale ou sous-cutanée le même jour. Dans certains cas, on utilise, pour chaque expérience, trois lots de 10 souris : un lot reçoit du virus seul, le deuxième reçoit la substance seule, et le troisième reçoit à la fois le virus et la substance; dans les autres cas, on a utilisé pour chaque composé deux lots seulement : l'un reçoit du virus, et l'autre, du virus et du produit. On note le nombre des survies au douzième jour, ce nombre étant toujours nul chez les témoins n'ayant reçu que le virus. *Les résultats* concernant une première série de substances sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Substance.	Dose (mg.).	P.	P + V.
4,4'-di- <i>n</i> -butoxythiocarbanilide.....	5	6	1
4,4'-diisoamyloxythiocarbanilide.....	5	4	1
3,3'-dichlorothiocarbanilide.....	2,5	—	3
4,4'-difluorothiocarbanilide.....	5	—	2
3,4,3',4'-tétrachlorothiocarbanilide.....	5	—	0
4-chloro-4'-fluorothiocarbanilide.....	2,5	8	6
4-isoamyloxy-4'-chlorothiocarbanilide.....	5	5	2
4-bromo-4'-éthylthiocarbanilide.....	2,5	—	1
4-isoamyloxy-4'-diméthylaminothiocarbanilide.....	5	4	2
2-phényl-4'-diméthylaminothiocarbanilide.....	5	3	2
4-fluoro-4'-diméthylaminothiocarbanilide.....	5	3	1
N- <i>p</i> -chlorophényl-N'- α -naphtylthiourée.....	2	—	0
N- <i>m</i> -chlorophényl-N'- α -naphtylthiourée.....	5	—	0
N-4- <i>n</i> -heptoxyphényl-N'- β -naphtylthiourée.....	5	3	0
N-4-diméthylaminophényl-N'- α -naphtylthiourée.....	5	—	2
N,N'-di-(4-chloro-1-naphtyl)thiourée.....	5	—	0
N-(4-chloro-1-naphtyl)-N'-2-diphénylthiourée.....	5	7	4
N- α -pyridyl-N'-2-diphénylthiourée.....	2,5	6	4
N- β -naphtyl-N'-(8-hydroxy-1-naphtyl) thiourée.....	5	5	4
1-phényl-4- <i>p</i> -bromophénylthiosemicarbazide.....	5	—	3
1-(5-chlorosalicyl)-4- <i>p</i> -méthoxyphénylthiosemicarbazide...	5	—	3
1-(3,5-dichlorosalicyl)-4- α -naphtylthiosemicarbazide.....	5	—	4
1-(3,5-dibromosalicyl)-4- <i>p</i> -éthoxyphénylthiosemicarbazide.	2,5	—	5
Isonicotinoylhydrazone du <i>p</i> -diméthylaminobenzaldéhyde...	5	—	4

P nombre de survies dans les lots de 10 animaux chaque, ayant reçu le produit seul.

V + P, nombre de survies dans les lots de 10 animaux chaque, ayant reçu à la fois le produit et le virus.

Conclusion. — Il a ainsi été montré que certaines N,N'-diarylthiourées et 1-acyl-4-arylthiosemicarbazides possèdent une activité chimiothérapeutique

(¹) N. P. BUU-HOÏ, N. DAT XUONG et N. H. NAM, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 295.

significative contre le virus de l'influenza chez la Souris. Au point de vue quantitatif, cette activité ne semble pas aller de pair avec le pouvoir tuberculostatique : en effet, un composé tel que le 4-chloro-4'-fluorothiocarbanilide est peu tuberculostatique mais nettement actif dans le présent test ; c'est l'inverse dans le cas du 4.4'-di-*n*-butoxythiocarbanilide. Il faut toutefois noter que, parmi les composés non soufrés que nous avons essayés, l'isonicotinoylhydrazone du *p*-diméthylaminobenzaldéhyde, très fortement tuberculostatique, possède également une certaine activité antivirale.

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. **GABRIEL BERTRAND**, au nom de la Section de Chimie et conformément au vœu du Comité National de la Chimie, propose à l'Académie de constituer ainsi qu'il suit les délégations de la France aux Assemblées générales que tiendront trois Sections de l'**UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE** :

1^o Réunion de la SECTION DE CHIMIE INORGANIQUE, du 3 au 5 septembre 1954, à Münster : MM. **GEORGES CHAUDRON**, Chef de la délégation, **JACQUES BÉNARD**, **ANDRÉ BOULLÉ**, **ANDRÉ CHRÉTIEN**, M^{lle} **MARIE-LOUISE DELWAULLE**, M^{me} **DANIEL DOMINÉ-BERGÈS**, MM. **MAURICE DODERO**, **JEAN-PIERRE EBEL**, **JEAN FLAHAUT**, **FERNAND GALLAIS**, **HENRI GUÉRIN**, **ROBERT JARRY**, **ANDRÉ MICHEL**, **GÉRARD MONTEL**, **RENÉ PÂRIS**, **ÉMILE RINCK**, **ROBERT WALLAËYS**.

2^o Réunion de la SECTION DE CHIMIE ORGANIQUE, du 4 au 11 septembre 1954, à Eastbourne : MM. **GEORGES KERSAINT**, **NOËL LOZAC'H**.

3^o Réunion de la SECTION DE CHIMIE PHYSIQUE, du 27 septembre au 3 octobre 1954, à Milan et Turin : MM. **GEORGES CHAMPETIER**, Chef de la délégation, **MAURICE LETORT**, **HENRI BENOIT**, M^{lle} **MADELEINE CHAMPAGNE**, MM. **ADOLPHE CHAPIRO**, **PIERRE CLÉMENT**, **PIERRE DAUNE**, **MAURICE FLUCHAIRE**, **ARMAND GROSS**, **MICHEL JOBARD**, **ANDRÉ KEPES**, **MICHEL MAGAT**, **JEAN PHÉLISSE**, **PIERRE PIGANOL**, **PAUL REMP**, **CHARLES SADRON**, **JACQUES VALLET**.

M. **ALBERT PÉRARD** soumet à l'Académie qui les approuve les observations suivantes concernant les symboles d'unités.

A. **SYMBOLES OBLIGATOIRES**. — *Principes*. — Les symboles des unités sont exprimés en caractères romains, en général minuscules ; toutefois, si les symboles sont dérivés de noms propres, les caractères romains majuscules sont utilisés.

Ces symboles ne sont pas suivis d'un point.

Mètre.....	m	Ampère.....	A
Mètre carré.....	m ²	Volt.....	V
Mètre cube.....	m ³	Watt.....	W
Micron.....	μ	Ohm.....	Ω
Gramme.....	g	Coulomb.....	C
Tonne.....	t	Farad.....	F
Litre.....	l	Henry.....	H
Seconde (temps).....	s	Hertz.....	Hz
Heure.....	h	Poise.....	P
Erg.....	erg	Candela.....	cd
Dyne.....	dyn	Lux.....	lx
Newton.....	N	Lumen.....	lm
Degré Celsius.....	°C	Stilb.....	sb
Degré absolu.....	°K		
Calorie (*).....	cal		
Bar.....	bar		

(*) Il s'agit ici de ce qu'on appelait précédemment la petite « calorie » ou « Calorie-gramme ». La « grande calorie » doit maintenant être appelée « kilo-calorie ».

(*Neuvième Conférence Générale des Poids et Mesures*, 1948, p. 70).

Joule.....	J	Stéradian.....	sr
------------	---	----------------	----

(*Comité International des Poids et Mesures*, 1950, P. V., p. 77.)

B. SYMBOLES D'UNITÉS N'AYANT PAS FAIT L'OBJET D'UNE DÉCISION INTERNATIONALE. —

Universellement acceptés :

Degré (angle).....	°
Minute d'angle.....	'
Seconde d'angle.....	"
Gal.....	Gal

Encore sujets à discussion :

Jour.....	La majorité des pays étrangers veulent.....	d
	du latin « dies ».	
	La loi française indique.....	j
	Mais il semble qu'en France, on soit prêt à se rallier à.....	d
Minute (de temps)...	S'il n'y a pas d'ambiguïté possible, l'accord est fait sur.....	m
	S'il y a ambiguïté certains pays voudraient.....	min
	En France on préconise (loi française).....	mn
Angle droit.....	Une majorité des pays étrangers propose.....	└
	La loi française porte.....	D
Radian.....	Certains pays étrangers voudraient.....	rad
	En France, on maintient.....	rd
Grade.....	Plusieurs pays étrangers voudraient un g en haut pour éviter la confusion avec l'unité anglaise de masse, le grain.	
	En France, en raison de la confusion à craindre avec gramme, on maintient.....	gr [sur la ligne] (loi française).

Loi française :

Are.....	a
Hectare.....	ha
Stère.....	st

A. F. N. O. R. (Association française de Normalisation) :

Franc..... F (Les symboles des unités ne prennent pas la marque du pluriel).

U. I. P. P. A (Union Internationale de Physique pure et appliquée) :

OErsted.....	Oe
Gauss.....	G ou Gs (A. F. N. O. R.)
Maxwell.....	Mx
Nit.....	nt

C. UNITÉS COMPOSÉES. — Produit. — Lorsqu'une grandeur est le produit de plusieurs autres, le symbole de son unité est figuré par le produit des symboles des unités composantes. Ce produit est indiqué, en principe, par le signe convenable de la multiplication, généralement (.).

Exemple : Pour la résistivité $\Omega \cdot \text{cm}$ qui s'énonce ohm.centimètre.

Cependant, on peut supprimer le signe (.) en accolant simplement les symboles successifs, lorsqu'aucune confusion ne peut en résulter.

Exemple kWh (kilowattheure), kVA, Ah.

Quotient. — Lorsqu'une grandeur est le quotient de deux autres, son unité est figurée par le quotient des symboles des unités correspondantes, ce quotient étant indiqué par un des signes usuels de la division (/) (—). On peut encore faire usage des exposants négatifs (naturellement avec le signe de la multiplication).

Exemple pour une vitesse km/h ou $\frac{\text{km}}{\text{h}}$ ou $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$, qui s'énonce « kilomètre à l'heure » ou « kilomètre par heure ». Il serait tout à fait défectueux de dire : « kilomètre.heure ».

Ne *pas* écrire : $\text{km} \cdot \text{h}$ ni kmh ni km-h.

De même, pour une vitesse de rotation, il ne faut pas écrire comme on le voit souvent, « tour-minute ». Il faut « tour à la minute » ou « tour *par* minute ».

Recommandation. — Si l'on est obligé d'employer des unités britanniques, il ne faut pas les traduire en français.

Exemple : il faut écrire :

	<i>inch</i>	<i>foot</i>	<i>ton</i>
et non	pouce	pied	tonne

D. NUMÉRATION. — *Manière d'écrire les nombres.* — Dans les nombres, la virgule (usage français) ou le point (usage britannique) sont utilisés seulement pour séparer la partie entière des nombres de leur partie décimale. Pour faciliter la lecture, les nombres peuvent être partagés en tranches de trois chiffres (à partir de la virgule, et tant à droite qu'à gauche de cette virgule), ces tranches ne sont jamais séparées par des points ni par des virgules.

Les unités ou symboles d'unités peuvent être écrits, soit en petits caractères *au-dessus* de la virgule, soit de préférence sur la ligne, après le nombre tout entier.

Exemple : on peut écrire 23^m 45 ou 23,45 m. On ne doit pas écrire 23 m, 45.

Exceptionnellement, les financiers ont pris l'habitude acceptable d'écrire le symbole du franc avant le nombre. Exemple : F 2345.

La virgule est réservée à la division décimale. Elle ne doit pas être employée dans la division sexagésimale des heures ou des degrés.

Très grands nombres. — La Neuvième Conférence générale des Poids et Mesures a conseillé, pour les très grands nombres, l'emploi de la règle dite (N) *pour les pays européens*.

Dans la règle (N), on a les équivalences :

10 ⁶ million	10 ²⁴ quadrillion
10 ¹² billion	10 ³⁰ quintillion
10 ¹⁸ trillion	10 ³⁶ sextillion

Cette règle peut être symbolisée par la formule :

$$10^{6N} = (N) \text{ illion.}$$

Les États-Unis d'Amérique ont jusqu'ici conservé l'usage d'une règle différente, dite ($n - 1$), symbolisée par la formule

$$10^{3n} = (n - 1) \text{ illion.}$$

Multiples et sous-multiples décimaux les plus usités.

Facteur.	Préfixe.	Symbole (à mettre avant celui de l'unité).	Facteur.	Préfixe.	Symbole (à mettre avant celui de l'unité).
10 ¹²	téra (*)	T (*)	10 ⁻¹	deci	d
10 ⁹	giga (*)	G (*)	10 ⁻²	centi	c
10 ⁶	méga	M	10 ⁻³	milli	m
10 ³	kilo	k	10 ⁻⁶	micro	μ
10 ²	hecto	h	10 ⁻⁹	nano (*)	n (*)
10 ¹	déca	da	10 ⁻¹²	pico (*)	p (*)

(*) Ces préfixes, adoptés par les électrotechniciens et par la plupart des réglementations étrangères, ne sont pas encore admis officiellement en France.

La séance est levée à 16 h 20 m.

R. C.

ERRATA.

(Comptes rendus du 17 mai 1954.)

Note présentée le même jour, de MM. *Yves-René Naves* et *Jean Lecomte*, Sur les spectres d'absorption infrarouge de l'isomenthone et de la menthone (*cis* et *trans* paramenthone-3) :

Page 1989, 5^e, 8^e et 11^e lignes en remontant, *au lieu de* paramenthone-3, *lire* paramenthanone-3.

(Comptes rendus du 3 mai 1954.)

Note présentée le même jour, de M. *André Marais*, Trainage de diffusion dans les champs alternatifs faibles. Validité de la loi de Rayleigh :

Page 1784, 9^e ligne, *au lieu de* avec $x_1^2 = \pi^2 d^2 \sigma a_2 f$, *lire* avec $x_1^2 = \pi^2 d^2 \sigma_a f$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

DES PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT L'ANNÉE 1953.

L'Académie des sciences exprime ses remerciements aux Établissements qui lui ont envoyé leurs Publications.

La cote qui suit le titre de chaque périodique est celle de l'*Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris* ⁽¹⁾; les cotes du supplément I de cet inventaire portent un indice en chiffres, celles du supplément II, un indice en lettres.

Le titre des périodiques nouvellement créés est inscrit en caractères gras.

Publications des Institutions internationales

- Association internationale de Cinéma scientifique. Comité permanent du film de recherches : *Le film de recherches* (Göttingen).
- Centre international de l'enfance : *Courrier* (Paris).
- Centre international de synthèse : *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications* (Paris).
- Commission permanente des Congrès séricicoles internationaux : *Revue du ver à soie* (Alès).
- Congrès géologique international (Alger) : **Livrets-guides des excursions au Maroc**.
- Conseil international des Unions scientifiques : *Quarterly Bulletin of information* (Paris); *Report of Proceedings* (Cambridge).
- Id. Commission d'océanographie : **Deep-Sea Research** (London).
- Institut international de Statistique (28^e session. Rome) : *Bulletin d'information; Report*.
- Organisation des Nations Unies : *La Cartographie mondiale* (New York).
- Organisation des nations unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO) : *Le Courrier* (Paris).
- Organisation météorologique mondiale. Commission d'aérologie. Groupe de travail de météorologie radioélectrique : *Acte final de la réunion de Zurich*.
- Union astronomique internationale : *Quarterly Bulletin on Solar activity* (Zurich).
- Union géodésique et géophysique internationale : *Bulletin d'information*.
- Id. Association de météorologie : *Procès-verbaux des séances* (*Actes de l'association*), U 35^A.

(¹) Paris, Masson, 1924-1925; 4 fasc. et 2 suppléments (1929-1939), 23^{cm}.

- Id. Association de séismologie et de physique de l'intérieur de la terre : *Comptes rendus des séances de la IX^e Conférence*.
- Id. Association de volcanologie : *Bulletin volcanologique* (Napoli), B 254².
- Id. Association internationale de géodésie : *Travaux* (Paris).
- Id. Bureau central séismologique international : *Travaux scientifiques* (Strasbourg).
- Union internationale des sciences biologiques : [*Publications*] (*Série B, Colloques*).
- Union internationale d'histoire des sciences : *Archives internationales d'histoire des sciences* (Paris).
- Union internationale pour la protection de la nature : *Procès-verbaux et Comptes rendus de l'Assemblée générale; Bulletin d'information* (Bruxelles).

EUROPE.

France.

- ANGERS. — Facultés catholiques de l'Ouest : *Bulletin trimestriel*.
- AUTUN. — Société éduenne des lettres, sciences et arts et Société d'histoire naturelle ; *L'Eduen*.
- BESANÇON. — *Annales françaises de chronométrie*, A 1096^A.
- CHERBOURG. — Société nationale des sciences naturelles et mathématiques : *Mémoires*, M 521.
- LE HOUGA. — Observatoire : *Publications*.
- LE MANS. — Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe : *Bulletin*, B 1735.
- LYON. — *Encyclopédie vétérinaire périodique*.
- MARSEILLE. — Faculté des sciences : *Annales*, A 310.
- Musée colonial : *Annales*, A 865.
- MULHOUSE. — Société industrielle : *Bulletin trimestriel*, B 1634.
- NANCY. — École nationale des eaux et forêts et Stations de recherches et expériences forestières : *Annales*, A 854¹.
- NOGENT-SUR-MARNE. — Ministère de la France d'Outre-Mer. Direction de l'agriculture, de l'élevage et des forêts : *L'agronomie tropicale; Bulletin agronomique (Annales du centre de recherches agronomiques de Bambey au Sénégal)*.
- PARIS. — Académie d'agriculture de France : *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, B 1861.
- Académie de médecine : *Bulletin*, B 894; *Règlement et personnel*, R 305.
- Académie de pharmacie : *Annales pharmaceutiques françaises*.
- Académie des sciences : *Annuaire*, I 235; *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, C 758.
- Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures : *Annuaire*, A 1280.
- Association amicale des anciens élèves de l'Institut national agronomique : *Annuaire*: A 1282¹.
- Association amicale de secours des anciens élèves de l'École normale supérieure : [*Annuaire*], A 2386.
- Association amicale des élèves de l'École nationale supérieure des mines : *Annuaire*, A 1281.
- Association amicale des ingénieurs anciens élèves de l'École nationale des ponts et chaussées : *Annuaire*, A 2377¹.

- PARIS. — Association des anciens élèves de l'École nationale supérieure de chimie : *Annuaire*.
 - Association des chimistes, agriculture et industrie : *Industries agricoles et alimentaires*.
 - Association française pour l'avancement des sciences : Voir *Revue générale des sciences pures et appliquées*.
 - Association générale des syndicats pharmaceutiques : *Annuaire général de la pharmacie française*, A 2420^A.
 Bureau des Longitudes : *Annuaire*, A 1370; *Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs*, C 921; *Éphémérides nautiques ou extraits de la Connaissance des temps*, C 921.
 - Bureau d'études géologiques et minières coloniales : *La chronique des mines coloniales*, C 378^A.
 - Centre d'information cuivre, laitons, alliages : *Cuivre, laitons, alliages*.
 - Centre d'information du nickel : *Revue du nickel*, R 1293^A.
 - Centre national de la Recherche scientifique : *Colloques internationaux*.
 Id. Centre de documentation : *Bulletin analytique*.
 - Collège de France : *Annuaire*, A 1499.
 - Comité électrotechnique français et Union technique des syndicats de l'électricité : *Revue générale de l'Électricité*, L 183.
 - Compagnie des lampes : *Mazda contact*.
 - École normale supérieure : *Annales*, A 1120.
 - Institut d'astrophysique : *Contributions*.
 Institut de recherches du coton et des textiles exotiques : *Coton et fibres tropicales*.
 Institut géographique national : *Catalogue des cartes en service*.
 Institut Henri Poincaré : *Annales*, A 870^A.
 Institut national de la recherche agronomique : *Annales* (Série A : *Annales agronomiques*, A 809; Série B : *Annales de l'amélioration des plantes*; Série C : *Annales des épiphyties*, A 1090; Série D : *Annales de zootechnie*; Série E : *Annales de technologie agricole*).
 - Institut national de la statistique et des études économiques pour la Métropole et la France d'Outre-Mer : *Annuaire statistique*.
 Institut océanographique : *Annales*, A 873.
 Institut Pasteur : *Annales*, A 874.
 - Institut universitaire roumain Charles I^{er} : *Bulletin scientifique roumain*.
 - Laboratoire national de radioélectricité : *Notes préliminaires*.
 - Ligue française contre le cancer : *La lutte contre le cancer*, L 185.
 - Météorologie nationale : *Bulletin annuel de l'Établissement central de la météorologie*.
 - Ministère de la France d'Outre-Mer. Direction de l'agriculture, de l'élevage et des forêts : Voir NOGENT-SUR-MARNE.
 - Id. Office de la recherche scientifique Outre-Mer : *Courrier des chercheurs*.
 - Ministère de l'Éducation Nationale : *Bulletin officiel de l'Éducation nationale*; *L'Éducation nationale*.
 Ministère des Finances : *Statistiques et études financières*.
 - Muséum national d'histoire naturelle : *Mémoires*.
 - Observatoire de Paris : *Bulletin astronomique*, B 854.
 - Palais de la Découverte : *Conférences*.
 - Presses universitaires de France : *Bulletin trimestriel* : *Moisson de l'esprit*.
 - Service de santé de l'air : *La médecine aéronautique*

- PARIS. — Service historique de l'État-major de la marine : *La revue maritime*, R 1025.
- Service hydrographique de la marine : *Avis aux navigateurs*, A 2647.
 - Société astronomique de France : *L'Astronomie*, A 2471.
 - Société botanique de France : *Liste des membres*.
 - Société chimique de France : *Mémorial et annuaire*, S 413.
 - Société de biologie : *Comptes rendus des séances*, C 675.
 - Société de chimie industrielle : *Chimie et Industrie*, C 342.
 - Société de chimie physique : *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique*, J 368.
 - Société de géographie : *Annales de géographie*, A 837.
 - Société d'encouragement pour l'industrie nationale : *Comptes rendus et conférences*.
 - Société de pathologie exotique et de ses filiales : *Bulletin*, B 1488.
 - Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers : *Arts et métiers*, A 1400 et B 2506.
 - Société des ingénieurs civils de France : *Annuaire*, A 1403; *Bulletin*, B 1537; *Mémoires*, M 583.
 - Société du Journal de la marine marchande : *Navires, ports et chantiers*.
 - Société entomologique de France : *Liste des membres*.
 - Société française de photographie et de cinématographie : *Bulletin*, B 1608.
 - Société française des constructions Babcock et Wilcox : *Bulletin technique*, B 2501^{1A}.
 - Société française des électriciens : *Annuaire* A 1412; *Bulletin* B 1644.
 - Société géologique de France : *Bulletin*, B 1619; *Compte rendu sommaire des séances*, C 767; *Liste des membres*; *Mémoires*, M 535.
 - Société mathématique de France : *Bulletin*, B 1658.
 - Société zoologique de France : *Listes des membres*.
 - Union sociale d'ingénieurs catholiques : *Écho (Responsables)*, E 18.
 - Union technique des syndicats de l'électricité : Voir Comité électrotechnique français et Union technique des syndicats de l'électricité.
 - *Annales de chimie*, A 832.
 - *Annales de physique*, A 832.
 - *Annales des ponts et chaussées*, A 1473.
 - *Anthropologie (L')*, M 129.
 - Archives de zoologie expérimentale et générale*, A 2418.
 - *Bulletin des sciences mathématiques*, B 1843.
 - *Encyclopédie mensuelle d'Outre-Mer*.
 - *Laboratoires (Laboratories)*,
 - *La libre santé*.
 - *Mémorial de l'artillerie française*, M 677 bis.
 - *Nature (Lu)*, N 52.
 - *Progrès médical (Le)*, P 684.
 - *Revue générale des sciences pures et appliquées et Bulletin de l'Association française pour l'avancement des sciences*, R 1362.
 - *Sciences et avenir*.
 - *Tables des constantes et données numériques*, T 18.
 - *Technique (La) moderne*, T 50.
- STRASBOURG. — Université. Faculté des sciences : *Annales de l'Institut de physique du globe*.
- Id. Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine : *Mémoires*, A 63.
- TOULON. — Académie du Var : *Bulletin*, B 2526.

Allemagne.

- BAD KISSINGEN. — Deutscher Wetterdienst in der U. S. Zone. Zentralamt : *Monatlicher Witterungsberichte*.
- BERLIN. — Botanische Garten und Museum : **Mitteilungen**; *Notizblatt*, N 263.
 — Deutsche Akademie der Wissenschaften. Forschungs-Institut für Mathematik : *Mathematische Nachrichten*.
 — Id. Klasse für Mathematik und allgemeine Naturwissenschaften : *Abhandlungen*, M 944 ; *Sitzungsberichte*, B 192.
 — *Zentralblatt für Mathematik*, C 167^A.
- BOXX. — Naturhistorische Verein der Rheinlande und Westfalen : *Verhandlungen (Decheniana)*, V 89.
- DUSSELDORF. — Landes Nordrhein-Westfalen : **Arbeitsgemeinschaft für Forschung**.
- FRANKFURT A/MAIN. — Institut für angewandte Geodäsie : *Veröffentlichungen*.
- GÖTTINGEN. — Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-physikalische Klasse : *Nachrichten*, N 5.
- GREIFSWALD. — Universität. Mathematisch-naturwissenschaftliche Reihe : **Wissenschaftliche Zeitschrift der Universität Greifswald**.
- HALLE A/SALLE. — Deutsche Akademie der Naturforscher (Leopoldina) : *Nova acta leopoldina*, M 945.
 — Martin Luther Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift (Math.-naturwissenschaftliche Reihe)*.
- HEIDELBERG. — Astronomische Rechen-Institut : *Astronomischer Jahresbericht*.
- LEIPZIG. — Karl Marx Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift (Math.-naturwissenschaftliche Reihe)*.
- MAINZ. — Akademie der Wissenschaften und der Literatur : *Abhandlungen der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse*.
- MÜNCHEN. — Bayerische Akademie der Wissenschaften : *Festrede; Jahrbuch*, J 28.
 — Id. Math.-naturwissenschaftliche Klasse : *Sitzungsberichte*.
 Institut polytechnique ukrainien : *Rapports scientifiques (Naukovy biouleteni)*.
- POTSDAM. — Geophysikalischer Institut : *Abhandlungen; Erdmagnetische Jahrbuch*.
 — Meteorologische und hydrologische Dienst der deutschen demokratischer Republik : *Ergebnisse der Beobachtungen am Adolf-Schmidt Observatorium für Erdmagnetismus in Niemegk*.

Autriche.

- WIEN. — Österreichische Akademie der Wissenschaften : *Almanach*, A 427.
 — Id. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse : *Anzeiger*, A 1930 ; *Denkschriften (Abhandlung)*, D 38 ; *Sitzungsberichte*, S 358.

Belgique.

- BRUXELLES. — Académie royale de Belgique. Classe des sciences : *Bulletin*, B 895; *Mémoires*, M 450.
- Académie royale de médecine de Belgique : *Bulletin*, B 899.
 - Institut des Parcs nationaux du Congo belge : *Exploration du Parc national Albert; de l'Upemba*.
 - Institut royal colonial belge : *Bulletin des séances*, I 263^A.
 - Id. Section des sciences techniques : *Mémoires*.
 - Institut royal des sciences naturelles de Belgique : *Bulletin*, B 2016; *Mémoires*, M 676.
 - Jardin botanique de l'État : *Bulletin*, B 1995; *Flore générale de Belgique*.
 - Ministère des Colonies. Commission de géologie : *Esquisse tectonique du Congo belge et du Ruanda-Urundi*.
 - Société belge de géologie : *Bulletin*, B 1178.
 - Société royale zoologique : *Annales*, A 988.
- GAND. — *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie*, A 2139.
- LIÈGE. — Société géologique de Belgique : *Annales*, M 534 (*Bulletin*).
- Société royale des sciences : *Bulletin*, B 1738^A; *Mémoires*, M 557.
 - Université. Institut de Botanique : *Archives*, A 2116.
- LOUVAIN. — Société scientifique de Bruxelles : *Annales*, A 1101; *Revue des questions scientifiques*, R 1252.
- TERVUREN. — Musée royal du Congo belge : *Bibliographie géologique du Congo Belge et du Ruanda-Urundi*.
- UCCLE. — Observatoire royal de Belgique : *Annales*, A 884; *Annuaire*, A 1315; *Bulletin astronomique*, B 852^A; *Communications*.

Bulgarie.

- SOFIA. — Académie bulgare des sciences : *Comptes rendus (Dokladi) (sciences mathématiques et naturelles)*; *Izvestia*.
- Id. Biblioteka : *Katalog na isdaniata na ban*.
 - Id. Institut mathématique : *Izvestia na matematicheskia Institut*.

Danemark.

- KOBENHAVN (COPENHAGUE.) — Danske meteorologiske Institut : *Communications magnétiques*.
- Geodaetisk Institut : *Bulletin of the seismological station*, S 2403^{1B}; *Meddelelse*, G 219^B; *Skrifter (Mémoires)*.
 - Kgl. Danske Videnskabernes-Selskabs (Académie royale des sciences et des lettres) : *Biologiske meddelelser*, D 13 et K 58¹; *Matematisk-fysiske meddelelser*, K 59; *Oversigt over selskabets virksomhed (Annuaire)*, O 279.
 - *Mathematica Scandinavica*.

Espagne.

- BARCELONE. — Consejo superior de investigaciones científicas. Instituto botánico : *Collectanea botanica*.
- Real Academia de ciencias y artes : *Memorias*, M 693; *Nomina del personal académico*.
- Universidad. Seminario matemático : *Collectanea mathematica*.
- GRANADA. — Consejo superior de investigaciones científicas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto nacional de parasitología : *Revista iberica de parasitologia*.
- MADRID. — Consejo superior de investigaciones científicas : Biblioteca general. *Boletín semestral*.
- Id. Patronato « Alfonso el Sabio ». Instituto de investigaciones geológicas « Lucas Mallada » : *Estudios geológicos*.
- Id. Instituto « Jorge Juan » de matemática y Real Sociedad matemática española : *Gaceta matematica*; *Revista matematica hispano-americana*.
- Id. Instituto nacional de geofísica : *Revista de geofisica*.
- Voir Real Sociedad española de física y química.
- Id. Patronato « Alonso de Herrera ». Instituto botánico « Antonio Cavanilles » : *Anales (Anales del Jardin botanico de Madrid)*.
- Id. Instituto de edafología y fisiología vegetal : *Anales de edafologia y fisiologia vegetal*.
- Id. Instituto « Jaime Ferran » de microbiología : *Microbiologia española*.
- Id. Instituto « Jose Celestino Mutis » : *Farmacognosia*.
- Id. Id. Laboratorio de citogenética : *Genetica iberica*.
- Id. Patronato « Diego Saavedra Fajardi ». Instituto de estudios africanos : *Archivos*.
- Id. Instituto « Juan Sebastian Elcano » : *Estudios geograficos*.
- Id. Instituto « Nicolas Antonio » : *Bibliotheca hispana*.
- Id. Patronato « Juan de la Cierva » de investigación técnica : *Revista de ciencias aplicada*.
- Id. Instituto del hierro y del acero : *Revista del hierro y del acero*.
- Id. Instituto nacional de racionalización del trabajo : *Revista* :
- Id. Instituto técnico de la construcción y del cemento : *Informes de la construccion*.
- Id. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta » : *Boletín de la Real Sociedad española de historia natural*, A 691.
- Id. Instituto de medicina experimental : *Archivos de medicina experimental*.
- Id. Instituto español de entomología : *Eos, revista española de entomologia*.
- Id. Id. Sociedad oftalmológica hispano-americana : *Archivos*.
- Observatorio astronómico : *Anuario*, A 1908; *Boletín astronomico*.
- Real Academia de ciencias exactas, físicas y naturales : *Memorias*, M 692 et 690^A; *Revista*, R 755.
- Real Sociedad española de física y química : *Anales* (A : *Instituto de fisica*; B : *Instituto de quimica*), A 689.
- Real Sociedad española de historia natural : Voir Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta ».
- Universidad : *Discurso correspondiente a la apertura del curso academico (Facultad de farmacia)*

MADRID. — Id. Biblioteca universitaria : *Memoria*.

SAN FERNANDO (CADIZ). — Instituto y Observatorio de marina : *Almanaque nautico*, A 555.

ZARAGOZA. — Consejo superior de investigaciones científicas. Patronato « Juan de la Cierva Codorniu ». Instituto del combustible : *Combustibles*.

— *Universidad*, U 104^A.

Finlande.

HELSINKI. — Astronomical Observatory : [*Publications*].

— Geofysiikan Leura (Geophysical Society of Finland) : *Geophysica*.

Geologinen Tutkimuslaitos : *Bulletin de la Commission géologique de Finlande*, B 1093 bis; *Geological map of Finland*.

— Societas geographica fenniae : *Fennia*, F 32.

Societas scientiarum fennica (Finska Vetenskaps Societeten) : *Bidrag till Kännedom af Finlands natur och Folk*, B 318; *Commentationes physico-mathematicae*, C 573 bis.

— Suomalaisen Tiedeakatemian (Academia scientiarum fennica) : *Annales (Toimituksia)*, S 750; *F. F. Communications; Sitzungsberichte der finnischen Akademie der Wissenschaften (Proceedings)*, S 352.

— University. Institute of meteorology : *Papers (Mitteilungen)*, M 1053^B.

Grande-Bretagne.

CAMBRIDGE. — Observatories : *Contributions; Reprints*.

— Philosophical Society : *Biological Reviews*, P. 536¹; *Proceedings*, P 536.

— University : *Report of the observatories syndicate*, C 48.

EDINBURGH. — Royal Society : *Proceedings*, P 602; *Year Book*.

GLASGOW. — Royal philosophical Society : *Proceedings*, P 589.

GREENWICH. — Royal Observatory : *Observations made at the Royal Observatory*, A 2460; *Observations of colour temperatures of stars; Report of the Astronomer Royal to the Board of visitors*, R 429.

— VOIR CAPE OF GOOD HOPE.

HARPENDEN. — Rothamsted experimental Station : *Report*, B 507^{1A}; [*Reprints*].

LONDON. — British aluminium Company : *Light metals Bulletin*.

— British interplanetary Society : *Journal; List of members*.

Chemical Society : *Journal*, M 601.

— Discovery Investigations : *Discovery Reports*, D 222^A.

— Geological Society : *Abstracts of the Proceedings; Quarterly Journal*, Q 11.

— Institution of electrical Engineers : *Science abstracts* (A : *Physics*; B : *Electrical Engineers*), S 180.

Institution of mechanical Engineers : *Proceedings (Applied mechanics; Hydraulics)*, P 560.

Id. Automobile division : *Proceedings*.

Linnean Society : *Journal (Zoology)*, J 838; *Proceedings*, P 565.

— Mathematical Society : *Proceedings*, P 569.

- LONDON. — Meteorological Office : *Annual Report of the Director*, M 779^E; *Geophysical Memoirs*, M 783; *Meteorological extracts from the annual Reports of British Colonies (Meteorological observations)*; *Monthly Weather Report*, M 781; *Notes on meteorological observations made in British Colonies and Protectorates*; *Professional Notes*, M 784.
- Ministry of Supply : *Index aeronauticus*.
 - Ray Society : [*Publications*].
 - Royal astronomical Society : *Monthly Notices*, M 1256.
 - Royal geographical Society : *Geographical Journal*, C 231.
 - Royal Institution of Great Britain : *Proceedings*, N 258; *Records*, R 196¹.
 - Royal Society : *Notes and Records*; *Obituary Notices of Fellows*, O 6¹; *Philosophical Transactions*, P 225; *Proceedings*, A 72; *Year Book*, Y 20.
 - Royal Society of medicine : *Proceedings*, P 603.
 - Science Museum Library : *List of accessions to the Library*, S 207 bis^A.
 - Stationary Office : *The nautical Almanac and astronomical Ephemeris*, N 73.
 - *Electrical Review*, T 76.
 - *Endeavour*,
 - *Nature*, N 51.
 - *Vacuum*.
- LONG ASHTON (BRISTOL). — Agricultural and horticultural Research Station (The National fruit and cider Institute) : *The annual Report*.
- MANCHESTER. — British Engine : *Technical Report*.
- Literary and philosophical Society : *Memoirs and Proceedings*, M 627.
- OXFORD. — *Oxford economic papers*.
- RAINHAM. — *Murex Review*.
- SOUTHPORT. — Auxiliary Observatory (The Fernley Observatory) : *Annual Report and results of meteorological observations*, B 671.
- TEDDINGTON. — National physical Laboratory : *Notes on applied science*; *Report of the year*, N 26.
- WORMLEY. — National oceanographic Council : *Annual Report*.

Grèce.

- ATHÈNES. — Académie d'Athènes : *Praktika*, P 398².
- National Observatory : *Bulletin of the astronomical Institute*.

Hongrie.

- BUDAPEST. — Magyar Tudományos Akademia (Académie scientiarum hungaricæ); *Acta agronomica*; *Acta biologica*; *Acta chimica*; **Acta geologica**; *Acta mathematica*; *Acta medica*; *Acta morphologica*; *Acta physica*; *Acta physiologica*; *Acta technica*; *Acta veterinaria*.
- National technical Library : *Hungarian technical abstracts*,
- SZEGED. — Université. Institut Bolyaia : *Acta scientiarum mathematicarum*, A 125^A.

Irlande.

- DUBLIN. — Royal Dublin Society : *The economic Proceedings*, E 113; *The scientific Proceedings*, J 845.
 — Royal Irish Academy : *Proceedings*, P 600.

Italie.

- BOLOGNE. — Osservatorio astronomico universitario : *Pubblicazioni*, P 784 bis.
 — *Tecnica bollettino internazionale delle opere scientifiche*.
 CATANIA. — Osservatorio astrofisico : *Annuario*, R 175¹; *Contributi*.
 CITTA DEL VATICANO. — Specola astronomica Vaticana : *Carta fotografica del cielo*; *Miscellanea astronomica*, S 550; *Ricerche astronomiche*.
 Id. Laboratorio astrofisico : *Ricerche spettroscopiche*.
 FIRENZE. — Istituto geografico militare : *Bollettino di geodesie e scienze affini*; *l'Universo*, U 202.
 MILANO. — Istituto lombardo di scienze e lettere : *Rendiconti*, R 175.
 Osservatorio astronomico di Brera : *Osservazioni meteorologiche*, O 216; *Pubblicazioni*, P 781.
 — Società lombardo di scienze mediche e biologiche : *Atti*, A 2567 et A 2566^A.
 MODENA. — Université. Observatoire géophysique : *Pubblicazioni*, P 783.
 NAPOLI. — Società di scienze, lettere ed arti (Società Reale) : *Rendiconti dell'Accademia delle scienze fisiche e matematiche*, R 332.
 — Società italiana di biologia sperimentale : *Bollettino*, 618¹.
 PADOVA. — Università : *Rendiconti del Seminario matematico*, R 329^B.
 PALERMO. — Circolo matematico : *Rendiconti*, R 329.
 PISE. — Università. Facoltà d'Ingegneria : *Pubblicazioni*, R 177 bis^A.
 ROMA. — Accademia nazionale dei Lincei : *Annuario*, A 1851; *Atti*, A 2546 (*Memorie*; *Rendiconti*).
 — Accademia nazionale dei XL : *Rendiconti*.
 — Consiglio nazionale delle Ricerche : *La Ricerca scientifica*, B 567^A.
 — Istituto superiore di Sanità : *Rendiconti*.
 Ministero dell'agricoltura e delle foreste. Direzione generale della produzione agricola; *Annali della sperimentazione agraria*, A 1448^A.
 — *Ingegneria e filosofia scientifica nuova*.
 TORINO. — Accademia delle scienze : *Atti*, A 2547.
 TRIESTE. — Istituto talassografico : *Pubblicazioni*.
 — Osservatorio geofisico : *Bollettino sismico*; *Pubblicazioni*.
 VENEZIA. — Istituto veneto di scienze, lettere ed arti : *Atti*, A 2571.

Luxembourg.

- LUXEMBOURG. — Institut grand-ducal. Section des sciences naturelles, physiques et mathématiques : *Archives*, S 484.

Monaco.

MONACO. — Institut océanographique : *Bulletin*, B 2015.

Les amis du musée océanographique : *Bulletin trimestriel*.

Norvège.

BERGEN. — Kommandør Chr. Christensens hvalfangstmuseum i sandefjord : *Publikasjon* (*Scientific Results of the « Brategg » Expedition 1947-1948*).

— Norske Institutt for kosmisk fysikk : *Publikasjoner*, P 882^A.

Université : *Årbok* (**Medisinsk rekke**); *Årsmelding*.

OSLO. — Norsk polarinstitutt : *Skrifter*.

— Norske meteorologiske Institutt : *Norsk meteorologisk Årbok*, N 214.

Norske videnskaps-Akademi : *Avhandlinger* (*I. math. naturw. Klasse*); A 2642 bis²;
Geofysiske Publikasjoner, G 221 bis.

TROMSØ. — Museum : *Acta borealia*; *Årshefter*, T 525; *Generalregister*.

— Id. Zoological Department : *Astarte*.

Pays-Bas.

AMSTERDAM. — Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen : *Jaarboek*;
Mededelingen; *Proceedings* K 81; *Verhandelingen*, V 25.

— Wiskundig Genootschap : *Nieuw archief voor Wiskunde*; *Wiskundige opgaven met de oplossingen*,

— *Excerpta medica* (*Section XVI : Cancer*).

— *Physica* (*Série IV des Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*),
P 304^B.

DE BILT. — Koninklijk Nederlandsch meteorologisch Instituut : *Jaarboek*, M 816; *Mededelingen en Verhandelingen* [*Publications*]; *Seismic Records at De Bilt*, S 272;
Upper air data.

GRONINGEN. — Kapteyn astronomical Laboratory : *Publications*.

HAARLEM. — Société néerlandaise de zoologie : *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* : *Archives néerlandaises de zoologie*, A 2184^B.

LEIDEN. — Sterrewacht : *Annalen*, A 784.

— University. Kamerlingh Onnes Laboratory : *Communications*, C 606.

UTRECHT. — Rijksuniversiteit : *Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium*,
O 166.

Pologne.

KRAKOW (CRACOVIE). — Société géologique de Pologne : *Annales* (*Rocznik polskiego Towarzystwa geologicznego*), R 1704².

- LUBLIN. — Polskie Towarzystwo mikrobiologow. Sekcja mikrobiologii ogólnej, rolniczej i przemysłowej. (Polish Society of microbiologist) : *Acta microbiologica polonica*.
 Université Marie Curie-Skłodowska : *Annales*.
- WARSZAWA. — Académie polonaise des sciences (Polska Akademia nauk) : **Bulletin** (classe III).
 — Société botanique de Pologne : *Acta Societatis botanicorum poloniae*, A 134¹.
 — Société des sciences et des lettres (Societas scientiarum Varsaviensis) (Towarzystwo naukowe Warszawskie). Classe des sciences mathématiques et physiques : *Nauka Polska*, N 71^{1A}; *Prace matematyczno-fizyczne*, P 385; *Sprawozdania z posiedzen* (*Comptes rendus des séances*) (Cl. IV. Biologie), C 671.
- WROCLAW. — Société des sciences et des lettres : *Comptes rendus*.
 — University. Meteorological and climatological Institute and Observatory : *Daily observations in Wroclaw* (*Obserwacje dobowe we Wroclawin*).

Portugal.

- COIMBRA. — Universidade. Museu e laboratorio mineralogico e geologico e centro de estudos geologicos : *Memorias e noticias; Publicações*.
 Id. Observatorio astronomico : *Anais*, A 655^{1C}; *Efemerides astronomicas*, E 303.
 — *Noticias pharmaceuticas*, N 259^A.
- LISBOA. — Academia das ciências : *Anuario academico*, A 78^{1A}; *Biblioteca de altos estudos; Boletim*, B 387^A.
 — Universidade : *Revista da Faculdade de ciências*.
 — *Portugaliae mathematica*.
 — *Portugaliae physica*.
- PORTO. — Associação da filosofia natural : *Boletim*.
- SETUBAL. — *A previsão do tempo*.

Suède.

- GÖTEBORG. — Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles : *Bihang*, B 330^A; *Handlingar*, G 374; *Reports of the Swedish Depp-sea expedition* 1947-1948.
- STOCKHOLM. — Fondation Nobel : *Les prix Nobel*, P. 483.
 — Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens : *Arkiv för Botanik*, B 331; *Arkiv för Fysik*, B 331; *Arkiv för Geophysic*, B 331; *Arkiv för Kemi*, B 331; *Arkiv för Matematik*, B 331; *Arkiv för Mineralogi och Geologi*, B 331; *Arkiv för Zoologi*, B 331; *Arsbok*, K 67; *Handlingar*, S 775; *Skrifter naturskyddsärenden*, K 67¹.
 — Observatorium : *Annaler* (*Astronomiska iakttagelser och undersökningar a Stockholms Observatorium*), A 2490.
 — *Acta mathematica*, A 126.
- UPPSALA. — Läkareförenings : *Förhandlingar* (*Acta Societatis medicorum upsaliensis*), U 212.
 — Regiæ Societatis Scientiarum Upsaliensis (Kungl. Vetenskaps-Societeten) : *Arsbok*; A 2324; *Nova Acta*, A 125.
 — Université. Meteorologiska Institutionen : *Meddelande*.
 — Id. Observatoire météorologique : *Observations séismographiques*, O 81.

Suisse.

- BÂLE. — Société de chimie helvétique : *Helvetica chimica acta*, H 52.
 Université. Bibliothèque : *Catalogue des écrits académiques suisses*, C 97.
 — *Les cahiers Ciba*.
- BERNE. — Bibliothèque nationale suisse : *Bibliographia scientiæ naturalis helvetica*, B 244²; *Catalogue*.
- GENÈVE. — Observatoire : *Publications*, O 29.
 Société de physique et d'histoire naturelle : *Archives des sciences*, B 313; *Mémoires*, M 511.
 — *Enseignement mathématique (L')*, E 278.
 — *Journal de chimie physique*. Voir PARIS : Société de chimie physique.
- LAUSANNE. — Société vaudoise des sciences naturelles : *Bulletin*, B 1862; *Mémoires*, M 558¹.
- ZÜRICH. — Eidgenössische Sternwarte. International Astronomical Union : Voir **Publications des Institutions internationales**.
 — Schweizerische meteorologische Zentralanstalt : *Annalen*, S 165.
 — Société helvétique des sciences naturelles : *Mémoires*, D 37 et N 109.

Tchécoslovaquie.

- BRNO. — Moravskoslezské Akademie věd přírodních : *Prace (Acta academiæ scientiarum naturalium Moravo Silesiacæ)*, A 140¹.
 — Université Masaryk. Faculté des sciences : *Publications (Spisy)*, S 558.
 — Vysoká škola zemědělská (Faculté d'agriculture) : *Acta universitatis agriculturæ et silviculturæ (Sborník vysoké školy zemědělské v Brně)*.
 — Vysoká škola živočišná (Faculté vétérinaire) : *Spisy vysoké školy veterinární*.
- ONDŘEJOVÉ. — Československé Akademie věd. Astrofyzikální Observatoře : *Publikace*.
- PRAHA. — Central mathematical Institute : *Tchecoslovuski matematičeski Journal (Časopis pro Pěstování matematiky)*, C 89.
 — Česká Akademie věd a umění (Académie tchèque des sciences et des arts) : *Bulletin international*, B 2197; *Rozpravy*, R 1740.
 — Českoslovenka Akademie věd. Astronomical Institutes of Czechoslovakia : *Bulletin*.
 — Institut géophysique national tchécoslovaque : *Bulletin séismique des stations séismologiques tchécoslovaques*, B 2492^A.

Turquie.

- ANKARA. — Université. Faculté des sciences : *Communications*.
 — Teknik Üniversitesi : *Bülteni*.
- ISTANBUL. — Université. Faculté des sciences : *Revue (İstanbul üniversitesi fen fakültesi mecmuası)*, I 384^B.

Union des Républiques Soviétiques Socialistes.

- ERIVAN. — Académie arménienne des sciences : *Soobchenia biourekanskoi Observatori*.
- KARKOV. — Université. Observatoire astronomique : *Cirkular; Ouchenie zapiski (Travaux)*.
- KASAN. — Université V. I. Oulianova-Lénine. Astronomitcheskoi Observatori V. P. Engeli-gardta : *Ouchenie zapiski (Izvestia)*, O 270 et I 405.
- Id. Bureau astronomique : *Astronomitcheski cirkular*.
- KIEV. — Académie des sciences de l'Ukraine : *Troudi poltavskoi gravimetritcheskoi Observatori; Visnik*.
- Institut mathématique : *Oukranisky matematitcheski Journal*.
- LÉNINGRAD. — Académie des sciences. Voir MOSCOU.
- Université Ydanova. Institut mathématico-mécanique. Série des sciences mathématiques : *Astronomia (Travaux de l'Observatoire astronomique)*.
- MOSCOU. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Astronomitcheski Journal*, R 1720; *Biokimia; Botanitcheski Journal; Dokladi*, C 628; *Fisiologitcheski Journal*, R 1721; *Izvestia (Otdelenia kimitcheskik nauk, tekhnitcheskik nauk; Seria biologitcheskaia, fisitcheskaia, geografitcheskaia, geofizitcheskaia, geologitcheskaia, matematitcheskaia); Journal analititcheskoi kimi; Journal eksperimentalnoi i teoretitcheskoi fisiki; Journal fisitcheskoi kimi; Journal obtchei biologii; Journal obtchei kimi; Journal prikladnoi kimi; Journal tekhnitcheskoi fisiki; Journal vischei nervnoi deiatelnosti umeni I. P. Pavlova; Kolloidnaia Journal; Matematitcheski Sbornik*, R 225; *Microbiologia; Ouspeki kimi; Ouspeki sovremennoi biologii; Potchvovedenie; Priroda*, P 479^{1A}; *Sovetskaia etnografia; Sovetskaia Kniga; Vestnik (Nouvelle); Zoologitcheski Journal*, R 1612¹.
- Id. Conseil astronomique : *Peremennie zvezdi*.
- Id. Institut d'astronomie théorique : *Astronomitcheski ejegodnik S. S. S. R. (Annuaire astronomique); Biulleteni; Ephemeridi malik planet; Ephemeridi par tsingera; Troudi*.
- Id. Institut de mécanique : *Prikladnaia matematika i mekhanika*.
- Id. Institut de physique : *Troudi institouta fysiki*.
- Id. Société panunioniste d'astronomie et géodésie : *Biulleteni vsesoioznogo astronomo-geodesitcheskogo Obtchestva; [Publications]*.
- Id. Société panunioniste de géographie : *Izvestia vsesoioznogo geografitcheskogo Obtchestva*.
- Id. Société panunioniste de minéralogie : *Zapiski vsesoioznogo mineralogitcheskogo Obtchestva*.
- Id. Observatoire astrophysique de Crimée : *Izvestia*.
- Société mathématique : *Ouspeki matematitcheskik nauk*.
- Université M. L. Lomonosov. Institut astronomique Sternberg : *[Publications]*.
- ODESSA. — Odessky gosoudarstvenni Universitet imeni I. I. Metchnikov. Astronomitcheskoi Observatori : *Bulletin; Izvestia*.
- POULKOVO. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Observatoire astronomique : *Izvestia; Troudi*.
- RIGA. — Académie des sciences de Lettonie : *Latvijas psr zinatnu akademijas Vestis*.
- Id. Institut des problèmes forestiers : *Troudi Instituta lesokoziaistvennik problem (Ruksti)*.

- STALINGRAD. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale du Tadjikistan. Observatoire astronomique : *Biulleteni*.
- TALLINN. — Académie des sciences de l'Esthonie : *Toimetised (Izvestia)*.
- TARTU. — Académie des sciences de l'Esthonie. Observatoire astronomique de Tartu : *Publikatsioonid*, O 26.
- TASHKENT. — Astronomik Observatoriasining : *Asarlari (Troudi)*.
- TBILISI (TIFLIS). — Académie des sciences de Géorgie : *Soobchenia (Communications)*.
 — Id. Institut de botanique : *Troudi*, T 440^A.
 — Id. Institut de mathématiques A. M. Razmadze : *Troudi*.
 — Id. Observatoire astronomique d'Abazie : *Biulleteni*.
 — Id. Observatoire astrophysique : *Biulleteni*.
- VILNO. — Lietuvos TSR mokslo Akademijos : *Zinynas*.

Yougoslavie.

- BEOGRAD. — Académie serbe des Sciences : *Bulletin (classes des sciences mathématiques et naturelles; techniques)*, A 101^A; *Glas (Comptes rendus) (classes des sciences mathématiques et naturelles; médicales)*, G 354 bis; *Glasnik; Godichniak (Annuaire)*, G 367; *Posebna izdanja (Monographie) (Institut de géographie; de mécanique; section des sciences médicales; techniques); Sbornik Radova (Recueil de travaux) (Institut d'écologie et biogéographie; de géographie; de géologie; de mécanique; de nutrition; de physiologie; du développement, de génétique et de sélection); Spomenik (Archives); Srpski etnografski Sbornik (Recueil ethnographique Serbe)*, S 573.
 — Id. Bibliothèque centrale : *Acquisitions par échange (Pregled razmene)*.
 — Id. Institut mathématique : *Publications; Série des sciences classiques*.
 — Id. Observatoire astronomique : *Bulletin*.
 — Institut de recherches sur la structure de la matière : *Recueil de travaux*, puis *Bulletin of the Institute of nuclear sciences « Boris Kidrich »*.
 — Société des mathématiciens et physiciens de la R. P. de Serbie : *Bulletin (Vesnik)*.
- LJUBLJANA. — Conseil des académies de la R. P. F. de Yougoslavie : *Bulletin scientifique*.
 — Slovenska Akademija znanosti in umetnosti : *Biblioteka*.
 — Id. Razred za matematične, fizikalne in tehnične vede (classe III) : *Dela (Opera); Razprave (Dissertations)*.
 — Id. Razred za prirodoslovne in medicinske vede (classe IV). Institut za biologico : *Dela*.
 — Id. Id. Institut za geografijo : *Geografski zbornik*.
 — *Nova proizvodnja*.
- SKOPJE. — Université. Faculté de philosophie. Section des sciences naturelles : *Annuaire*.
- ZAGREB. — Societas scientiarum naturalium croatica (Hrvatsko prirodoslovno društvo) : *Arkiv za kemiju; Glasnik (periodicum mathematico-physicum et astronomicum)*, G 359.

ASIE.

Ceylan.

- COLOMBO. — National Museum : *Administration report of the Direction*; C 177¹; *Bulletin (Spolia zeylanica)*, S 560.
 — *Ceylan Journal of Science*, C 198¹.

Indes.

AGRA. — University : *Journal of Research*.

BANGALORE. — Indian Academy of sciences : *Proceedings*, P 554^{1A}.

— Zoological Survey of Indian. India Museum : *Records*, R 196.

HOSHIAHPUR. — East Panjab University : *Research Bulletin* (Chemistry, Zoology, Mathematics).

NEW-DELHI. — National Institute of science of India : *Proceedings*, P 574^A.

Indochine.

HANOÏ. — Service géologique de l'Indochine : *Archives géologiques du Cambodge, du Laos et du Viet-Nam; Carte géologique*.

SAÏGON. — Centre de recherches scientifiques et techniques : *Archives des recherches agronomiques au Cambodge, au Laos et au Viet-Nam*.

Iran.

TÉHÉRAN. — *Archives de l'Institut d'Hessarek (Institut Razi)*.

Israël.

KEFAR-MALAL. — Independant biological Laboratory : *Bulletin*.

Japon.

CHIBA. — Geographical Survey Institute : *Bulletin*.

FUKUOKA. — Kyushu University : *Catalogue of Kyushu University; Reports of Research Institute for applied Mechanics*.

— Id. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 614.

— Id. Faculty of science : *Contributions from the mathematical Institute; Mémoires*.

— Id. Id. Research Association of statistical sciences : *Bulletin of mathematical Statistics*.

— Id. Research Institute for applied mechanics : *Reports*.

HIROSHIMA. — University : *Journal of Science (Série A)*, J 775^A.

KAGOSHIMA. — University : *Memoirs of the faculty of Fisheries*.

KAWASAKI-SHI. — Geological Survey of Japan : *Reports*.

KYOTO. — University. Abuyama seismological Observatory : *Seismological Bulletin*.

— Id. College of Science : *Memoirs*, M 615.

— Id. Disaster prevention Research Institute : *Bulletin*.

— Id. Engineering Research Institute : *Bulletin; Technical Reports*.

— Id. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 615.

- KYŌTO. — Id. Faculty of Science. Physical chemical Society of Japan : *The Review of physical chemistry of Japan*.
 Id. Kamigamo geophysical Observatory : *Seismological Bulletin*.
 Id. Yukawa Hall and Physical Society of Japan. Research Institute for fundamental Physics : *Progress of theoretical Physics*.
- MAYEBASHI. — Gunma University. School of medicine : *The Gunma Journal of medical Sciences*.
- NAGOYA. — University. Faculty of Science. Mathematical Institute : *Nagoya mathematical Journal*.
 — Id. Medical School : **Nagoya medical Journal**.
- OKAYAMA. — University : *Mathematical Journal*.
- OSAKA. — Kinki University : *Journal of the Osaka Institute of Science and Technology*.
 — University. Department of Mathematics : *Osaka mathematical Journal*.
 Id. Faculty of Engineering : *Technology Reports of the Osaka University*.
 — Id. Faculty of Science : *Annual Report of scientific Works*.
 — Id. Institute of Polytechnics : *Journal*.
- SAPPORO. — Hokkaidō University. Faculty of Engineering : *Memoirs*, M 616².
 — Id. Faculty of Science : *Journal*, J 810^{1A}.
 — Id. Research Institute of applied Electricity : *Monograph Series*.
- SENDAI. — Tohoku University. Biological Institute. Hakkoda botanical Laboratory : *Ecological Review*.
 Id. Faculty of Engineering : *The technology Reports*.
 — Id. Faculty of Science : *Science Reports of the Tohoku University* (2^d series : *geology*; 6th series, *Tohoku mathematical Journal*, T 180), S 215^{bis}.
 — Id. Institute of Geology and Paleontology : *Contributions; Short Papers*.
 — Id. Institute of high speed Mechanics : **The Reports**.
 — Id. Research Institute : *Science Reports* (*Série A : Physics, Chemistry and Metallurgy*; *Séries B : Technology*).
- TOKUSHIMA. — University. Gakugei College : *Journal of Gakugei*.
- TOKYO. — Astronomical Observatory : *Bulletin of Solar phenomena; Reprints; Tokyo astronomical Bulletin*, T 181¹.
 Astronomical Society of Japan : *Publications*.
 Hitotsubashi Academy : *The Annals*.
 — Institute of electrical Engineers of Japan : *Electrotechnical Papers; The Journal*, J 818^A.
 — Japan Academy : *Proceedings*, P 554¹.
 — Japan B. C. G. Research Council : *Studies on dried BCG Vaccine*.
 — Mathematical Society of Japan : *Journal*.
 — Metropolitan University : *Memoirs of Faculty of Technology*.
 — National hygienic Laboratory : *Bulletin*.
 — National Institute of Health of Japan : *Japanese Journal of medical Science and Biology*.
 — Ochanomizu University : *Natural science Report*.
 — Rikkyō Daigaku : **Commentarii mathematici Universitatis sancti Pauli**.
 — Science Council of Japan : *Japanese Journal of mathematics*, J 245^{ter}.
 — Id. National Committee for Geodesy and Geophysics : *Officers and members*.
 — Scientific Research Institute : *Journal*.
 — Tokyo University. College of general education : *Scientific papers*.
 — Id. Earthquake Research Institute : *Bulletin*, B 2360¹.

TOKYO. — Id. Faculty of Engineering : *Journal*, J 810¹.

Id. Faculty of Science : *Journal* (Sections I, II), J 810².

Id. Institute for infectious diseases : *The Japanese Journal of experimental medicine*, J 245 *ter*^A.

— Tokyo University of Education. Institute of optical Research : *Reports* (*Science of Light*).

— Tokyo University of Literature and Science : *Science Report of the Tokyo Bunrika Daigaku* (Section A), S 215 *bis*^A.

— Union of Japanese Scientist and Engineers : *Reports of Statistical application Research*.

— Waseda University. The Casting Research Laboratory : *Reports*.

— Id. Faculty of Science and Engineering : *Memoirs*, M 615^A.

TSU CITY. — Prefectural University. School of Medicine : *Mie medical Journal*.

URAWA. — Saitama University : **The science reports**.

YOKOHAMA. — Municipal University. Department of mathematics : *The Yokohama mathematical Journal*.

— National University. School of Medicine : *Yokohama medical Bulletin*.

YOKUSAKA CITY. — Tokyo University of Fisheries : *Journal*

Malaisie.

SINGAPORE. — Malayan meteorological Service : *Frequency Tables and anemogram analysis; Summary of observations*.

Thaïland.

BANGKOK. — Royal Survey Department : *Report on the operations*.

AFRIQUE.

Afrique Équatoriale française.

BRAZZAVILLE. — Gouvernement général de l'Afrique Équatoriale française : *Carte géologique de reconnaissance*.

— Institut d'études centrafricaines : *Bulletin; Mémoires*.

Afrique Occidentale française.

BAMBEY. — Voir **France** : NOGENT-SUR-MARNE.

DAKAR. — Gouvernement général de l'A. O. F. Direction des Mines : *Bulletin*.

— Id. Service géologique : *Carte géologique de reconnaissance; Rapport annuel*, S 307^A.

Institut français d'Afrique Noire : *Bulletin; Icones plantarum africanarum; Initiations africaines; Mémoires; Protection de la nature*.

Algérie.

ALGER. — Institut Pasteur d'Algérie : *Archives*, A 2116³.

British East African.

NAIROBI. — Meteorological Department : *Summary of meteorological Observations (Kenya, Tanganyika, Uganda, Zanzibar)*.

British South African.

CAPE OF GOOD HOPE. — Royal Observatory : *Annals of the Cape Observatory*, A 1194;
Cape catalogue of Stars.

JOHANNESBURG. — Anglo-american corporation of South Africa limited : *Optima*.

British West African.

LAGOS (NIGERIA). — British West African meteorological Services : *Monthly weather Report (Gold Coast, Nigeria, Sierra Leone)*; [*Publications*].

Cameroun.

DOUALA. — Institut français d'Afrique Noire. Centre du Cameroun : *Mémoires (Séries populations, sciences naturelles)*.

Égypte.

CAIRO. — Institut d'Égypte : *Bulletin*, B 1016; *Index des communications et mémoires*.

Madagascar.

TANANARIVE. — Académie Malgache : *Bulletin*, B 2510.

— Recherche agronomique de Madagascar : **Compte rendu**.

— Service des mines. Bureau géologique : *Annales géologiques du Service des mines*, A 1101^A; *Travaux*.

Maroc.

CASABLANCA. — *Maroc médical*, M 113.

RABAT. — Service de la recherche agronomique et de l'exploitation agricole : *Les Cahiers de la recherche agronomique; Publications*.

— Service géologique : *Notes et mémoires*, P 734^A et S 306^A.

Tanganyika.

DODOMA. — Department of geological Survey : *Geological map; Short Paper*.

AMÉRIQUE

Argentine.

BUENOS-AIRES. — Clinica Yodice : **Actas**.

— Comision nacional de la energia atomica : *Publicaciones*.

Escuela industrial de la Nacion « Otto Krause » e Instituto tecnico superior : *Otto Krause, revista tecnico-industrial*.

Ministerio de education de la Nacion. Direccion general de cultura : *Boletin bibliografico nacional*.

Museo argentino de ciencias naturales « Bernardino Rivadavia » : *Publication extra*.

Id. Instituto nacional de investigacion de la ciencias naturales : *Comunicaciones (ciencias geologicas); Folleto de divulgacion*.

Museo nacional de Buenos-Aires : *Comunicaciones*.

— Servicio meteorologico nacional : *Revista de meteorologia y geofisica (Meteoros)*.

— Sociedad cientifica argentina : *Anales*, A 687.

CORDOBA. — Academia nacional de ciencias : *Boletin*, B 437.

EVA-PERON [LA PLATA]. — Universidad nacional. Facultad de ciencias fisico-matematicas. Departamento de construcciones : *Revista*.

MAR DEL PLATA. — Museo municipal de ciencias naturales y tradicional : [**Publicacion**].

TUCUMAN. — Universidad nacional. Facultad de ciencias exactas y tecnologia : *Revista*.

Brésil.

CAMPINAS. — Instituto agronomico : *Boletim tecnico; Bragantia*.

RIO-DE-JANEIRO. — Academia brasileira de ciencias : *Anais*, A 748^A.

— Biblioteca nacional : *Anais*, A 749.

Canada.

MONTREAL. — Association canadienne française pour l'avancement des sciences : *Annales de l'A. C. F. A. S.*, A 864^A.

Jardin botanique : *Memoirs*.

— Université : *Annuaire général*, A 1328.

OTTAWA. — Canadian Patent Office : *Record and Register of Copyrights and Trade Marks*, C 66.

— Department of mines and technical Survey : *Annual report*.

— Dominion Observatory : *Contributions; Publications*, D 137.

— Geological Survey of Canada : *Bulletin; Mémoires; Publications*.

— National Museum of Canada : *Bulletin*, C 53², G 249 et M 1327.

TORONTO. — Royal Canadian Institute : *Proceedings*, C 63; *Transactions*, C 63.

VICTORIA. — Department of Mines and Resources. Dominion astrophysical Observatory : *Contributions; Publications*, P 856.

Chili.

CONCEPCIÓN. — Sociedad chilena de química : *Boletín*.

— Sociedad de biología : *Boletín*, B 465^B.

SANTIAGO. — Universidad. Facultad de biología y ciencias medicas. Instituto de biología « Juan Noe » : *Trabajos (Biologica)*.

— Id. Facultad de filosofía y educación : *Investigaciones zoologicas chilenas*.

VALPARAISO. — Sociedad medica : *Revista medica de Valparaiso*.

Colombie.

BOGOTÁ. — Academia colombiana de ciencias exactas, físicas y naturales : *Revista*, R 747^A.

— Universidad nacional de Colombia. Facultad de ciencias : *Revista de matematicas elementales*.

Cuba.

LA HABANA. — Instituto del Radium : *Archivos cubanos de cancerologia*.

— Sociedad cubana de ciencias físicas y matematicas : *Revista*.

— Universidad : *Universidad de la Habana*.

— Id. Comision de extension universitaria : *Vida universitaria*.

— *Kuba*, *Revista de medicina tropical y parasitologia*, B 787 bis^{1A}.

États-Unis.

ALBANY. — University of the State of New York. N. Y. State Museum : *Bulletin*, B 2397 bis; *Circular*.

BALTIMORE. — Johns Hopkins University : *American Journal of Mathematics*, A 598.

BERKELEY. — University of California : *Publications in Botany; in Geological sciences; in Zoology*, U 149 et U 149¹.

— Id. Lick Observatory : Voir MOUNT HAMILTON.

BLOOMINGTON. — Indiana University. Goethe Link Observatory : *Publications; Reprint*.

BOSTON. — American Academy of arts and sciences : *Proceedings*, P 500.

CAMBRIDGE. — Harvard College. Museum of comparative Zoology : *Breviora; Bulletin*, B 2390.

— Harvard College Observatory : *Annals*, A 1192; *Bulletin*, H 30; *Harvard Reprint*.

— Id. The american Association of variable star Observers : *Quarterly Report*.

— History of science Society : *Isis*.

— *Addison-Wesley Newsletter*.

CHARLOTTESVILLE. — University of Virginia. Leander Mc Cormick, Observatory : *Publications*, P 864.

CHICAGO. — Natural History Museum : *Annual Report*, A 1714¹; *Fieldiana (Anthropology, Botany, Geology, Zoology)*.

— *Bulletin of the atomic scientists*.

- EASTON. — American chemical Society : *Chemical abstracts*, R 665 et C 309; *Journal* J 780.
 — American Society of mechanical Engineers : *Applied mechanics Reviews*.
- GENEVA. — Cornell University. N. Y. State agricultural experimental Station : *Annual Report*, N 142; *Bulletin*, N 158^A.
- LANCASTER. — American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.
 — American physical Society : *The Physical Review*, P 307
- MINNEAPOLIS. — University of Minnesota. Astronomical Observatory : *Publications*, P 849^{1A}.
- MORGANTOWN. — West Virginia University. Southern Appalachian botanical Club : *Castanea (Journal)*.
- MOUNT HAMILTON. — University of California. Lick Observatory : *Contributions*, C 992.
- NEW-HAVEN. — American astronomical Society : *The astronomical Journal*.
 — Yale University : *Publications in Anthropology*, Y 4^{1A}.
- NEW-ORLEANS. — Tulane University of Louisiana : **Tulane Studies in zoology**.
- NEW-YORK. — Academy of Sciences : *Annals*, A 1200; *Transactions*, T 371.
 — American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.
 — American physical Society : Voir LANCASTER.
 — American Society of mechanical Engineers. Voir EASTON.
 — Organisation mondiale de la santé. Voir GENÈVE.
 — Viking Fund. Wenner-gren foundation for anthropological research : *Publications in Anthropology*.
 — *The Wiley Bulletin*.
 — *Mc Graw Hill overseas Book News*.
- OAK RIDGE. — U. S. atomic energy Commission. Technical Information service : *Nuclear Science abstracts*; [*Publications*]; *Semi-annual Report*.
- PHILADELPHIA. — Academy of natural sciences : *Notulae naturae*; *Proceedings*, P 948.
 — American philosophical Society : *Transactions*, T 258.
 — University of Pennsylvania : *Publications (Astronomical Series)*, P 874 bis; *Reprint*.
- PRINCETON. — University Observatory : *Contributions*, C 997.
- PROVIDENCE. — American mathematical Society : *Bulletin*, B 2397; *Mathematical Reviews*; *Transactions*, T 252.
- RANGELEY. — Wilhelm Reich Foundation : *Orgone energy bulletin*.
- SAINT LOUIS. — Academy of Sciences : *Transactions*, T 232.
- SAN FRANCISCO. — California Academy of Sciences : *Occasional papers*, O 120; *Proceedings*, P 534.
- STANFORD. — University : *Publications*, L 65.
 — Id. Natural history Museum : *Contributions from the Dudley Herbarium*, C 988^A; *Microentomology*, M 839^B.
- TROY. — Rensselaer polytechnic Institute : **Rensselaer Report**
- UPTON. — Brookhaven national Laboratory : *Annual Report*; *Brookhaven Conference Report*; *Brookhaven Symposia in Biology*; *Guide to russian scientific periodical literature*; *Products utilization*; *Progress Report on Fission*; [*Publications*]; *Quarterly Progress Report*.
- WASHINGTON. — Carnegie Institution. Department of terrestrial magnetism : *Annual Report of the Director*, D 131.
 — Id. Mount Wilson and Palomar Observatories : *Annual Report of the Director*, R 461.
 — Department of Agriculture. Bureau of agricultural economics : *The agricultural situation*.

WASHINGTON. — Id. Soil conservation service : *Soil Conservation; Soil Survey*.

- Department of Commerce. Weather Bureau : *Monthly weather Review*, M 1269; [*Publications*]; *Report of the Chief of W. B.*, U 82; *U. S. Meteorological Yearbook*.
- Department of the Interior. Geological Survey : *Bulletin*, B 2046; *Professional Papers*, U 86; *Water Supply Papers*, W 7.
- Library of Congress : *Annual Report of the Librarian*, L 79.
- National Academy of Sciences : *Proceedings*, P 574.
- Id. National Research Council : *News Report*.
- National science Foundation : *List of international and foreign scientific and technical meetings*.
- U. S. Naval Observatory : *Circular; Publications*, A 2464.
- Id. Nautical Almanac Office : *The american ephemeris and nautical Almanac*, A 584; *Astronomical papers*, A 2469.
- Smithsonian Institution : *Annual Report of the Board of Regents*, A 1674; *Smithsonian miscellaneous Collections*, S 381.
- Id. National Museum : *Annual Report*, R 553.

Mexique.

MEXICO. — Asociacion de ingenieros y arquitectos de Mexico : *Revista mexicana de Ingenieria y Arquitectura*.

- Universidad nacional autonoma. Instituto de geologia : *Anales*.

Pérou.

LIMA. — Academia nacional de ciencias exactas, físicas y naturales : *Actas*.

- Biblioteca nacional del Peru : *Boletin*, B 441¹.
- Instituto de Ingenieros de minas del Peru : *Mineria*.
- Instituto nacional de investigacion y fomento mineros : *Boletin*.
- Sociedad de Ingenieros del Peru : *Informaciones y memorias*, I 169.
- Sociedad nacional de mineria y petrolos : *Boletin*.
- Universidad Major de San Marcos. Facultad de ciencias biologicas, físicas y matematicas : *Revista de ciencias*, R 721 bis.

Uruguay.

MONTEVIDEO. — Fundacion procardias : *Sistole*.

- Sociedad de biologia : *Archivos*, A 2267^A.

Vénézuéla.

CARACAS. — Asociacion venezolana para el avance de la ciencia : *Acta cientifica venezolana*.

- Colegio de ingenieros de Venezuela : *Revista*, R 803¹.
- Instituto nacional de nutricion : *Archivos venezolanos de nutricion; Publicaciones*.
- Universidad central de Venezuela : *Anales*, A 696.
- Id. Faculté des sciences mathématiques et naturelles. Section de biologie : *Acta biologica venezuelica*.

MARACAÏBO. — Universidad del Zulia : *Gaceta universitaria; Letras y Artes*.

Océanie.

Australie.

ADELAÏDE. — The Institute of medical and veterinary science : *Annual Report of the Council*.

— Royal Adelaide Hospital : *Reports*, A 1656³.

— University : *The Australian Journal of experimental Biology and medical science*, A 2589¹.

BRISBANE. — University of Queensland : *Papers (Department of Geology)*.

SYDNEY. — Observatory : *Astrographic Catalogue; Papers*.

— Royal Society of New South Wales : *Journal and Proceedings*, T 390.

Hawaï.

HONOLULU. — Pacific science Association : *Information Bulletin; Proceedings of the seventh Congress*.

— Id. Pacific area communicable disease Information Service : *Summary Report*.

Indonésie.

BANDUNG. — Perhimpunan ilmu Alam Indonesia (Koninklijke Natuurkundige Vereniging) : *Madjalah ilmu Alam Untuk Indonesia (Indonesian Journal for natural sciences)* (anc. *Chronica naturae*, N 70.

BOGOR (BUITENZORG). — Botanic Gardens : *Annales bogorienses*, A 1079.

— Museum zoologicum bogoriense : *Treubia*, T 503 *ter*.

DJAKARTA (BATAVIA). — Ministry of communications. Meteorological and geophysical Service (Kamenterian Perhubungan Djawatan meteorologi dan geofisik) : *Seismological Bulletin*, E 326; *Verhandelingen*, K 80.

— Organisatie voor Natuurwetenschappelijke Onderzoek in Indonesie (Organization for scientific Research) : *Journal for scientific Research; O. S. R. Bulletin; O. S. R. Publication*.

Nouvelle-Zélande.

AUCKLAND. — Pacific science Association : *Information Bulletin*.

FIN DU TOME DEUX-CENT-TRENTE-HUITIÈME.

